

Я.И.Герасимов, В.А.Гейдериш



ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

я. И. Герасимов,
В. А. Гейдерих

Термодинамика растворов

Издательство
Московского университета
1980

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:

докт. хим. наук, проф. *О. М. Полторак*;
докт. хим. наук, проф. *Л. А. Шварцман*

Герасимов Я. И., Гейдериx В. А.
Термодинамика растворов. М., Изд-во Моск.
ун-та. 1980. 184 с. с ил.

В книге изложены общие вопросы термодинамики растворов: парциальные и интегральные функции, идеальные, регулярные и атермальные растворы, влияние различных факторов на растворимость, критические явления в растворах, а также имеются специальные разделы (растворы при высоких давлениях, термодинамика твердых фаз переменного состава, элементы теории упорядочения твердых растворов и статистической термодинамики твердых фаз переменного состава).

Книга рассчитана на студентов старших курсов химических и металлургических специальностей, аспирантов и научных работников, а также инженеров, интересующихся вопросами термодинамики растворов. Для чтения книги достаточна подготовка в рамках общего курса физической химии.

Г 20503—028 113—80 180500000
077(02)—80

© Издательство Московского университета, 1980 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Термодинамика растворов» имеет в своей основе курс лекций, много лет читавшийся одним из авторов — Я. И. Герасимовым — на старших курсах химического факультета Московского университета. Раздел, посвященный термодинамике твердых растворов, читался для студентов ряд лет вторым автором курса — В. А. Гейдерихом.

Термодинамика растворов является естественной частью химической термодинамики и составляет существенный элемент каждого курса этой науки. Вместе с тем при рассмотрении растворов существует специфика, связанная с появлением нового параметра — концентрации раствора. Изменение термодинамических свойств системы с изменением этого параметра и составляет предмет исследования термодинамики растворов. Особенностью изучения этих вопросов является также недостаточность чисто термодинамического аппарата. Наряду с закономерностями, базирующимися на аксиомах и методах термодинамики, необходимо привлекать некоторые выводы молекулярной физики, модельные представления, методы статистической механики. Это обстоятельство предъявляет, по нашему мнению, соответствующие требования к изложению материала термодинамики растворов в книге.

В Советском Союзе издано много учебных пособий по химической термодинамике, в которых имеется большой материал и по термодинамике растворов. Специально этой проблеме посвящен содержательный курс В. А. Кириллина и А. Е. Шейндлина «Термодинамика растворов» (М., Энергоиздат, 1956), в котором отведено существенное место техническим процессам.

Данная книга имеет своей целью развить уже известные студентам химических факультетов из курса физической химии методы химической термодинамики в применении к растворам, причем обращается внимание на математические приемы, используемые при этом, условия и границы такого использования. Авторы стремились изложить общие закономерности в каждом классе явлений и дать математический вывод этих закономерностей из основных законов термодинамики, в меру возможности развить соответствующий математический аппарат в рамках небольшого курса и с учетом подготовки студентов.

В гл. I и II дано представление об основных термодинамических свойствах растворов и рассмотрен общий для термодинамики растворов аппарат, основанный на понятиях парциальных и интегральных молярных величин и соотношениях между ними. Гл. III целиком посвящена молекулярным теориям растворов. В ней использованы модели жидких растворов, рассмотрен соответствующий аппарат и кратко обсуждены результаты конкретных теорий и присущие им ограничения. Сравнительно подробно изложена теория регулярных растворов, которая, с одной стороны, оказала существенное влияние на дальнейшее развитие теоретического изучения растворов, а с другой стороны, интересна методически, так как на ее примере можно отчетливо проследить за рядом приближений, допускаемых как в самой модели, так и при выводе основного уравнения теории.

В гл. IV—VI рассматриваются законы равновесия гомогенного раствора с другими фазами: растворимость твердых веществ и газов в жидкостях; равновесия жидкость—жидкость, в том числе критические явления; равновесия газ—газ. Уделено внимание поведению растворов при высоких давлениях. Этот вопрос мало освещен в учебной литературе.

Гл. VII—X посвящены термодинамике твердых фаз переменного состава. Внимание сконцентрировано на применении к ним аппарата термодинамики растворов, на вопросах упорядочения в твердых растворах (в связи с чем рассматриваются как термодинамические, так и статистико-термодинамические теории) и на ряде аспектов рассмотрения твердых фаз переменного состава с точки зрения содержания в них равновесных точечных дефектов.

Гл. I—VI написаны Я. И. Герасимовым, VII—X гл.—В. А. Гейдерихом. Авторы вместе работали над редактированием всей рукописи и будут благодарны за критические замечания.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Растворы — это фазы, состав которых может непрерывно изменяться в определенных, часто широких пределах. Обычно можно проводить изменение состава прибавлением того или другого компонента.

ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Закрытыми термодинамическими системами называются такие системы, которые не обмениваются массами компонентов с окружающей средой. Массы компонентов изменяются в закрытой системе только в результате химических реакций, и массы всех участников химической реакции изменяются одновременно на равное число грамм-эквивалентов. Внутренняя энергия является функцией энтропии и объема (или других пар переменных), а течение химической реакции вызывает изменение этих величин, выражаемое через изменение химической переменной ξ — меры протекания реакции. Естественно, что внутренняя энергия и другие термодинамические параметры также изменяются в течение химической реакции. При этом масса закрытой системы остается постоянной (пренебрегая практически ничтожными релятивистскими изменениями).

Открытая термодинамическая система, в противоположность закрытым, обменивается массами с окружающей средой путем непосредственного поступления или ухода различных отдельных компонентов. Очевидно, внутренняя энергия открытой системы изменяется с изменением масс компонентов даже при постоянстве энтропии и объема:

$$U = f(S, V, n_1, n_2).$$

Построив полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_{j \neq 1}} dn_1 + \\ + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{V, S, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots,$$

получаем

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots,$$

где μ_i — химические потенциалы компонентов.

Несравненно удобнее проследить за влиянием переменных масс на другую термодинамическую функцию, а именно функцию Гиббса (изобарный потенциал) G :

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots),$$

где постоянство давления и температуры — наиболее обычный случай при рассмотрении открытых систем. Полный дифференциал энергии Гиббса dG выражается суммой частных дифференциалов:

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \\ &= VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (\text{I, 1})$$

где P и T — так называемые нормальные переменные для функции G (также как V и S — нормальные переменные для функции U). Полный дифференциал функции $U(n_i)$:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Функции $U(n_i)$ при постоянных V и S и $G(n_i)$ при постоянных P и T являются примерами частных выражений типа (I, 2).

При постоянных давлении P и температуре T энергия Гиббса открытой системы

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{I, 2})$$

Химический потенциал компонента i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j \neq i}. \quad (\text{I, 3})$$

Однородные функции, теорема Эйлера. Функции $G = f(n_1, n_2, \dots)$ ($P, T = \text{const}$) являются примером класса *однородных функций*, которые обладают некоторыми математическими свойствами, выражаемыми *теоремой Эйлера*.

Определение однородных функций. Однородными функциями порядка q называются функции нескольких переменных $x, y, z, \dots$, обладающие следующими свойствами:

$$f(Kx, Ky, Kz, \dots) = K^q f(x, y, z, \dots). \quad (\text{I, 4})$$

Таким образом, увеличивая значения переменных $x, y, z, \dots$ в одно и то же число раз K , мы увеличиваем значение однородной функции в K^q раз. При $q=1$ имеем однородную функцию первого порядка, при $q=2$ — однородную функцию второго порядка и т. д.

Теорема Эйлера гласит, что для однородных функций справедливо уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots = qf(x, y, z), \quad (\text{I, } 5)$$

т. е. сумма произведений частных производных однородной функции на соответствующие независимые переменные равна функции, умноженной на целое число.

Для доказательства теоремы Эйлера продифференцируем (I, 4) по переменному множителю K :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial (Kx)} \frac{\partial (Kx)}{\partial K} + \frac{\partial f}{\partial (Ky)} \frac{\partial (Ky)}{\partial K} + \frac{\partial f}{\partial (Kz)} \frac{\partial (Kz)}{\partial K} + \dots \\ \dots = qK^{q-1} f(x, y, z, \dots). \end{aligned}$$

При этом дифференцировании величины $x, y, z, \dots$ остаются постоянными. Следовательно, $\frac{\partial (Kx)}{\partial K} = x$ и т. д. Полученное выражение выполняется при любом значении K . Если положить $K=1$, получим (I, 5).

Однородной функцией второго порядка является, например, кинетическая энергия материальной точки U_m как функция составляющих скорости по осям координат:

$$U_m(v_x, v_y, v_z) = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}.$$

Термодинамические функции U, H, G, V и другие являются однородными функциями первого порядка масс компонентов, так как изменение масс всех компонентов в одно и то же число раз при постоянных T и P увеличивает массу раствора в то же число раз без изменения его состава. Поэтому функции G, H и другие для увеличенной массы увеличиваются во столько же раз в соответствии с определением однородных функций.

Таковыми однородными функциями первого порядка масс компонентов являются внутренняя энергия, энтропия, энергии Гиббса и Гельмгольца, теплоемкость, объем и другие при постоянстве P и T , причем коэффициенты при дифференциалах масс называются *парциальными величинами*.

Все они соответствуют постоянству P и T . Таким образом, химические потенциалы $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T}$, а также величины

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T}, \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T}, \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T}, \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T} \quad (\text{I, } 6)$$

являются парциальными величинами и подчиняются излагаемым закономерностям. Однако величины $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S}, \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S}$ и т. д.,

равные химическим потенциалам, *не являются* парциальными величинами.

Изложенный вывод требует дополнительных уточнений. Так, соединение многих (тысяч) капель в сплошную массу жидкости не будет сопровождаться соответствующим изменением функций G , H , ..., так как поверхностная энергия (поверхностная энергия Гиббса) при этом уменьшается и теорема Эйлера неприменима. Однако в огромном числе случаев размеры соединяемых частей соизмеримы с размерами целого и поправка на поверхностную энергию несущественна.

Надо все же помнить, что некоторые свойства растворов, вытекающие из теоремы Эйлера, не являются строгим следствием только двух законов термодинамики. К таким свойствам относится *основное уравнение парциальных величин*, к которому мы переходим.

Применяя теорему Эйлера к функции $G(n_1, n_2, \dots)$, получаем

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum_i n_i\mu_i,$$

дифференцируем это выражение:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (I, 7)$$

С другой стороны, полный дифференциал функции G при естественных переменных для этой функции (т. е. давлении и температуре), как мы знаем, равен:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (I, 8)$$

Левые стороны выражений (I, 7) и (I, 8) идентичны, так как в правой части (I, 8) стоят дифференциалы переменных масс и дифференциалы P и T , а в правой части (I, 7) — дифференциалы тех же масс и дифференциалы химических потенциалов μ_i , последние также являются функциями P и T . Таким образом, правые части (I, 7) и (I, 8) равны между собой. Приводя подобные члены, получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i - VdP + SdT = 0. \quad (I, 9)$$

Это уравнение и аналогичное ему называются *фундаментальными уравнениями Гиббса*, которые связывают изменения *интенсивных параметров* системы. Эти уравнения могут пополниться дополнительными членами, отражающими дифференциалы других интенсивных параметров (обобщенных сил), например, напряженность поля H , электростатический потенциал ψ и др.

При постоянстве давления и температуры получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (P, T = \text{const}). \quad (\text{I}, 10)$$

Это — «*основное уравнение для парциальных величин*». Из уравнения, отражающего теорему Эйлера, легко получить такие же выражения «*основных уравнений*» (при P и $T = \text{const}$):

$$\begin{aligned} \sum_i n_i d\bar{V}_i &= 0, \\ \sum_i n_i d\bar{U}_i &= 0, \\ \sum_i n_i d\bar{S}_i &= 0, \\ \sum_i n_i dC_{pi} &= 0 \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

В общей форме для свойства Φ получаем

$$\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0.$$

Здесь всюду надчеркнутые символы обозначают парциальные величины, т. е. производные от свойства системы по массе компонента при постоянных P и T .

Каждое из рассматриваемых здесь свойств системы равно сумме соответствующих парциальных величин, умноженных на число молей компонента в системе

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i, \quad U = \sum_i n_i \bar{U}_i, \quad \Phi = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i \quad \text{и т. д.} \quad (\text{I}, 11)$$

Изложение раздела о парциальных величинах велось здесь для процесса непрерывного изменения состава однородной фазы. Однако само определение парциальной величины как изменения интегрального свойства системы при возрастании массы компонента системы на единицу может быть с успехом применимо в той же форме и к гетерогенной системе, состоящей из двух или большего числа фаз. В этом случае правило равенства химических потенциалов компонентов в двух равновесных фазах сохраняется. Парциальные же энтальпии и энтропии изменяются скачком при переходе границы фазовых полей.

Некоторые подробности будут даны в гл. VII¹.

¹ См. также: Воронин Г. Ф. Термодинамические свойства промежуточных фаз с узкими областями гомогенности. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 3030; 1972, т. 46, с. 968. Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, с. 29.

КОНЦЕНТРАЦИИ

Необходимо коротко остановиться на способах выражения количественного состава растворов.

Термодинамические свойства открытых систем являются однородными функциями масс компонентов первого порядка. Очевидно, будучи рассчитаны на единицу массы раствора, эти величины не зависят от масс компонентов, а лишь от *отношений* масс $\frac{n_1}{n_2}$

или $\frac{n_i}{\sum_i n_i}$, т. е. от концентраций, которые и являются реальными

параметрами открытых систем наряду с температурой, давлением и другими факторами интенсивности.

Основной способ выражения концентраций — это отношение массы компонента к сумме масс всех компонентов. Если массы выражены в молях, то мы получаем мольную долю

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

Сумма концентраций всех компонентов, выраженных таким образом, равна единице ($\sum_i x_i = 1$). Можно также в бинарных

системах определять концентрацию отношением двух масс $\frac{n_1}{n_2}$ (или $\frac{n_2}{n_1}$). Величина $r_1 = \frac{n_1}{n_2}$ однозначно определяет

состав бинарного раствора. Такая мера концентраций использовалась широко в термохимии. Например, $r_1=100$ обозначает раствор моля вещества в 100 молях воды или другого растворителя.

Очевидно, обратная величина $r_2 = \frac{n_2}{n_1}$ также однозначно определяет состав раствора. Например, $r_2=0,3$ обозначает состав раствора, в котором 0,3 моля вещества растворены в одном моле растворителя.

Мольностью, или мольно-объемной концентрацией C_i , называется мера концентрации, определяющая число молей растворенного вещества в литре (одном кубическом дециметре) раствора,

$$C_i = \frac{n_i}{V}.$$

Для пересчета мольностей к величинам x , r_1 , r_2 необходимо знать плотность раствора при различных концентрациях.

Моляльностью называется число молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя. Из определения следует, что в бинарном растворе

$$m = \frac{r_2 \cdot 1000}{M_1} = \frac{x_2 \cdot 1000}{(1 - x_2) M_1}.$$

Для перехода от одной меры концентрации к другой необходимо составить уравнение связи между единицами концентрации.

Только в очень разбавленных растворах концентрации компонента, которого мало, выраженные в различных единицах, пропорциональны между собой. Используются также объемные доли (и проценты), весовые доли (и проценты) и другие меры концентраций. Некоторые из них будут определены по мере необходимости.

Мольные доли. В общем случае открытая система состоит из любых масс компонентов и имеет любую переменную массу непрерывно изменяющегося состава.

В конкретных случаях свойства системы определяются для системы с единичной массой (один моль раствора, один килограмм или грамм раствора). В этих случаях состав раствора удобно выражать в мольных долях:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad \sum_i x_i = 1,$$

и основное уравнение парциальных величин приобретает вид (при постоянных P и $T = \text{const}$)

$$\Phi_x = \sum_i x_i \bar{\Phi}_i, \quad (I, 12)$$

$$\sum_i x_i d\bar{\Phi}_i = 0.$$

Подстрочный индекс x указывает на мольную величину. Для бинарной (двухкомпонентной) системы $x_1 = 1 - x$; $x_2 = x$

$$\Phi_x = (1 - x) \bar{\Phi}_1 + x \bar{\Phi}_2, \quad G_x = (1 - x) \mu_1 + x \mu_2.$$

Для бинарной системы имеется возможность графического изображения $\Phi_x = f(x)$ в ограниченном по оси x графике.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРА И ПУТИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Указанные в предыдущем изложении парциальные энергетические свойства компонентов $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$, μ_i не могут быть найдены в их абсолютных величинах, которые включают в себя «нулевые» слагаемые U_i^0 , S_i^0 , $G_i^0(\mu_i^0)$ и т. д. Не могут быть найдены и абсолютные значения интегральных свойств системы U , S , H , G по тем же причинам. Вследствие этого рассматриваются, вычисляются и изображаются графически парциальные величины $\bar{U}_i - U_i^0$, $\bar{S}_i - S_i^0$, $\mu_i - \mu_i^0$ и т. д., т. е. разности по сравнению с некоторыми стандартными состояниями, за которое естественно выбрать состояние чистого компонента (обычно в жидком состоянии) при тех же температуре и давлении. Очевидно,

$$G - G^0 = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0),$$

или

$$\Delta G = \sum_i n_i \Delta \mu_i.$$

Экспериментальное определение величины $(\mu_i - \mu_i^0)$ в основном проводится двумя методами.

1. Для растворов с насыщенным паром — идеальным газом — метод измерения парциальных давлений насыщенного пара компонентов раствора и давлений пара чистых компонентов:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (\text{I, 13})$$

2. Для растворов-электролитов — метод измерения электродвижущих сил (э. д. с) обратимых электродов в растворах-электролитах:

$$\mu_i - \mu_i^0 = -zFE. \quad (\text{I, 14})$$

Если имеются способы измерения парциальных энтальпий $\bar{H}_i - H_i^0$ и парциальных энтропий $\bar{S}_i - S_i^0$ компонентов, то химические потенциалы находятся из

$$\mu_i - \mu_i^0 = \bar{H}_i - H_i^0 - T(\bar{S}_i - S_i^0). \quad (\text{I, 15})$$

Термодинамическая характеристика раствора содержит зависимость основных термодинамических свойств раствора от состава в возможно широких интервалах температуры и (гораздо реже) давления. Основными термодинамическими функциями раствора являются *энтальпия* образования раствора ΔH_x (*теплота образования* моля раствора из чистых компонентов; обычно жидкого раствора из жидких компонентов или иные оговоренные условия) и *энтропия* образования ΔS_x моля раствора из чистых компонентов (те же условия). Эти две характеристики должны быть даны как функции от x (обычно графические) для бинарного и как функций от x_1 и x_2 для тройного раствора. Энергия Гиббса для моля раствора является сочетанием двух упомянутых функций

$$\Delta G_x = \Delta H_x - T\Delta S_x. \quad (\text{I, 15a})$$

Энергия Гиббса — это основная характеристика системы, необходимая для расчета равновесий при различных значениях концентраций, P и T , которая часто находится путем расчета по (I, 15a), но нередко и рассчитывается из опытных данных, специфичных для величины ΔG . Если определились (например, экспериментально) величины $\Delta \mu_i$ компонентов раствора, то, суммируя значения $\Delta \mu_i$, подсчитывают

$$\Delta G_x = \sum_i x_i \Delta \mu_i.$$

Возвратимся к методам определения $\Delta\mu_i$, а значит, и ΔG . Используя экспериментальные данные по парциальным давлениям, имеем

$$\Delta G_x = RT \sum_i x_i \ln \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (I, 16)$$

Величина $RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$ есть не что иное, как разность химических потенциалов $\mu_i - \mu_i^0$ в данном состоянии и некотором стандартном состоянии. Таким образом,

$$\Delta G_x = \sum_i x_i (\mu_i - \mu_i^0) = RT \sum_i x_i \ln \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (I, 16a)$$

Эти уравнения, естественно, применимы только к растворам, насыщенный пар которых является идеальным газом, но применимы при этом условии к любому неидеальному жидкому (или твердому) раствору. В системах с неидеальным паром парциальные давления заменяются парциальными термодинамическими летучестями компонентов (фугитивностями f_i).

Второй путь нахождения энергии Гиббса образования основан на уравнениях

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = -zFE_i, \quad \Delta G_x = \sum_i x_i \Delta\mu_i. \quad (I, 17)$$

Здесь a_i — активность компонента i в растворе (в стандартном растворе активность $a_i^0 = 1$); E_i — равновесная разность потенциалов электрода из чистого компонента i и электрода — раствора, компонентом которого является i (с активностью i , равной a_i) в некотором растворе-электролите; F — число Фарадея; z — валентность иона i в растворе-электролите.

Этот метод — метод э. д. с. может быть использован (и с большим успехом) для таких систем, растворы которых могут служить электродами и имеются электролиты, в которых изучаемые растворы, как электроды, образуют равновесные электрические потенциалы.

Найденные тем или иным экспериментальным методом величины $\mu_i - \mu_i^0$ в зависимости от состава раствора и температуры являются основными характеристиками раствора для термодинамических расчетов процессов с участием данного раствора. Те же опытные данные в достаточном интервале температур могут служить для расчета величин ΔS_x и ΔH_x того же процесса:

$$\left[\frac{\partial(\Delta\mu_i)}{\partial T} \right]_P = -\Delta \bar{S}_i, \quad \Delta\mu_i - T \left[\frac{\partial(\Delta\mu_i)}{\partial T} \right]_P = \Delta \bar{H}_i. \quad (I, 18)$$

Точность вычисления производных, конечно, значительно ниже точности определения самих величин $\Delta\mu_i$:

$$\Delta S_x = \sum_i x_i \Delta \bar{S}_i, \quad \Delta H_x = \sum_i x_i \Delta \bar{H}_i.$$

Физические теории растворов (помимо своего познавательного значения) имеют практической целью создание возможностей расчета свойств раствора из свойств чистых компонентов. Термодинамика не дает такой возможности. Эти (ограниченные) возможности создаются на основе учения о межмолекулярных взаимодействиях и знания молекулярной структуры растворов с помощью методов статистической физики. Основная принципиальная задача теории растворов разрешается отдельно и различными методами для величин ΔH_x и ΔS_x и проверяется опытным материалом для этих величин. Общей теории растворов в настоящее время нет, и успехи в этой области не очень велики, сами же методы исследования и полученные результаты сильно различаются для разных классов растворов (электролиты, регулярные растворы, атермальные растворы и др.).

Учет энергетических взаимодействий молекул служит основой для расчета тепловых эффектов смешения компонентов раствора. Следовательно, теория энергетических взаимодействий молекул (молекулярная физика) является принципиальной основой для *термохимии* растворов.

Что касается характеристики ΔS , то она связана с пространственным расположением молекул фазы (раствора), с симметрией молекулы, и теория здесь разрабатывается в основном методами статистической физики как, впрочем, и для тепловых свойств растворов, но другими приемами.

Основная термодинамическая характеристика раствора ΔG , важная для практических применений, является разностной величиной по $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и поэтому сама по себе недостаточно характеризует энергетику или особенности строения раствора.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРОВ. СВЯЗЬ С ФАЗОВЫМИ ДИАГРАММАМИ СИСТЕМ (ДИАГРАММЫ РОЗЕБОМА)

На рис. 1 изображена простейшая форма кривой $G_x - x$. На концах этой кривой, т. е. при $x=0$ и $x=1$ производные $\frac{\partial G_x}{\partial x}$ равны $\pm\infty$, так как растворы в этих точках кривой являются предельно разбавленными. В этих растворах химические

потенциалы следуют уравнениям

$$x = 0 \left| \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln(1-x) = \mu_1^0 + RT \ln 1 = \mu_1^0 \\ \mu_2 &= \mu_2^* + RT \ln x = \mu_2^* + RT \ln 0 = -\infty, \end{aligned} \right. \quad (\text{I}, 19)$$

$$x = 1 \left| \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^* + RT \ln(1-x) = \mu_1^* + RT \ln 0 = -\infty \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln x = \mu_2^0 + RT \ln 1 = \mu_2^0. \end{aligned} \right.$$

Отсюда получаем для интегральной величины G_x

$$G_x = (1-x)\mu_1 + x\mu_2, \quad \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)_{P,T} = \mu_2 - \mu_1,$$

$$\text{при } x = 0 \quad \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)_{P,T} = -\infty - \mu_1^0 = -\infty, \quad (\text{I}, 19a)$$

$$\text{при } x = 1 \quad \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)_{P,T} = \mu_2^0 + \infty = \infty.$$

Следовательно, в крайних точках кривой $G_x = f(x)$ углы наклона касательной кривой равны $\pm 90^\circ$; кривая $G_x = f(x)$ имеет вид кривой с положительной кривизной¹ и касается оси ординат в ординаты $x=1$.

Однако этот случай не единственный, и ряд свойств раство-

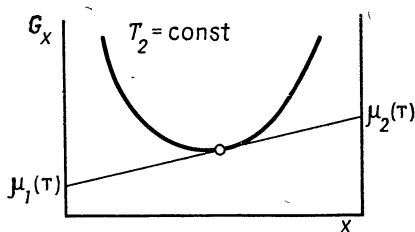


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса моля раствора от мольной доли при эвтектической температуре T_2

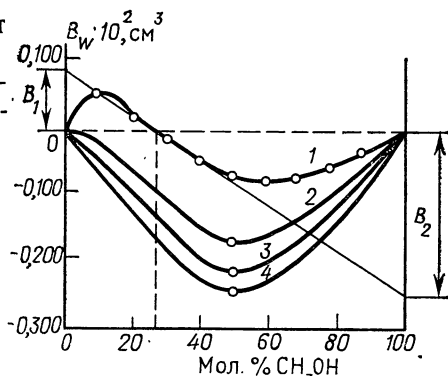


Рис. 2. Зависимость объемного эффекта образования раствора $C_7H_8-CH_3OH$ от состава раствора при температуре, $^{\circ}C$: 1 — 50; 2 — 25; 3 — 0; 4 — $-21,1$

ров (H, V) имеет конечные производные по составу в конечных точках кривой $\Phi(x)$.

На рис. 2 изображено изменение удельного объема² B_w раст-

¹ О знаке кривизны $G_x = f(x)$ см. дальше.

² Удельный объем пропорционален мольному объему

$$B_w = V_x \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i M_i},$$

где M_i — молекулярная масса компонента i .

воров $C_7H_8-CH_3OH$ как функция мольной доли одного из компонентов раствора при нескольких температурах. Надо отметить знакопеременный характер функции $B_w=f(x)$ при $50^\circ C$, т. е. наличие областей с положительными значениями $B_w(x)$ (расширение при смешении компонентов) и отрицательными величинами $B_w(x)$ (сжатие при смешении компонентов).

Имея изотерму $\Delta V_x=f(x)$ или $\Delta V_x=f(w)$, где w —весовая доля компонента в растворе, можно рассмотреть общее свойство таких кривых для различных характеристик бинарных растворов, позволяющее находить графически парциальные величины для раствора любого состава.

На рис. 3 приведен график некоторого свойства моля раствора (в устойчивых состояниях) как функции x , не имеющего бес-

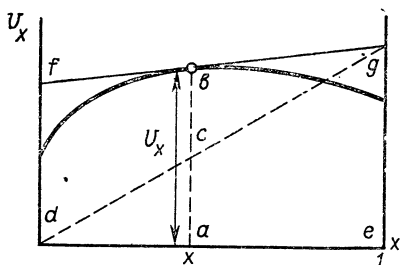


Рис. 3. Нахождение парциальных величин из интегральной кривой $V_x(x)$

конечных производных в конечных точках кривой (например, V_x или H_x). Переход от интегральной величины к дифференциальным (парциальным) совершается методом осевых отрезков касательной.

На рис. 3 показана касательная (fg) к кривой $V_x(x)$ в точке b , координаты которой представляют собой мольную долю компонента 2 (отрезок da) и значение свойства раствора данного состава (отрезок ab). Вспомогательная пунктир-

ная прямая делит отрезок ab на два слагаемых отрезка ac и cb . Из пар подобных треугольников acd и egd , cbg и dfg находим

$$\frac{bc}{df} = \frac{cg}{dg} = \frac{ae}{de} = \frac{1-x}{1},$$

$$\frac{ac}{ge} = \frac{da}{de} = \frac{x}{1},$$

$$V_x = ac + cb,$$

$$V_x = df(1-x) + ge \cdot x. \quad (I, 196)$$

Это равенство осуществляется для любой точки кривой $V_x(x)$. Сравнение (I, 196) с уравнением типа (I, 12), написанным для мольного объема

$$V_x = \bar{V}_1(1-x) + \bar{V}_2x, \quad (I, 12a)$$

показывает, что коэффициенты при $(1-x)$ и x в (I, 196) идентичны парциальным величинам $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$. Это рассуждение применимо к любой однородной функции масс первого порядка для бинар-

ного раствора. На рис. 2 показаны отрезки B_1 и B_2 , соответствующие парциальным удельным объемам компонентов системы $C_7H_8-CH_3OH$.

Таким образом, парциальные величины раствора с составом x равны отрезкам на ординатных осях, отсекаемых касательной в точке кривой соответствующего интегрального свойства для единицы раствора.

Этот же прием, использованный для кривой $G_x=f(x)$ (см. I, 19), показывает, что парциальная величина μ_i бесконечно велика и отрицательна для растворенного компонента при предельно малой его мольной доле. С ростом мольной доли компонента значение парциальной величины растет и для чистого компонента μ_i^0 совпадает с энергией Гиббса чистого компонента $\mu_i^0 = G_i^0$.

Термодинамика не дает пути к вычислению величин μ_i , которые всегда содержат неизвестное слагаемое $\bar{U}_i^0$; реальные кривые $\Phi_x=f(x)$ интегрального измеримого свойства фазы могут быть построены только для разности $(\Phi_x - \Phi_x^0) = f(x)$. Здесь $(\Phi_x - \Phi_x^0)$ — изменение интегральной величины Φ_x при образовании одного моля раствора из чистых компонентов, для совокупности которых:

$$\Phi_x^0 = (1-x)\Phi_1^0 + x\Phi_2^0. \quad (I, 20)$$

Таковы, например, изменение мольного объема ΔV_x или теплота образования при постоянном давлении $Q_x = \Delta H_x$, т. е. измеримые экспериментальные величины. Правило осевых отрезков сохраняет свое значение и для любых диаграмм разностей $\Delta\Phi_x$. Переход к кривым разностей состоит в вычитании прямой $\Phi_x^0 = f(x)$ из кривой абсолютных величин $\Phi_x(x)$

$$\begin{aligned} \Phi_x - \Phi_x^0 &= (1-x)\bar{\Phi}_1 + x\bar{\Phi}_2 - (1-x)\Phi_1^0 - x\Phi_2^0 = \\ &= (1-x)(\bar{\Phi}_1 - \Phi_1^0) + x(\bar{\Phi}_2 - \Phi_2^0). \end{aligned}$$

Теперь роль парциальных величин выполняют измеримые разности $(\bar{\Phi}_i - \Phi_i^0)$. Они также находятся как осевые отрезки касательной к интегральной кривой $\Delta\Phi_x = f(x)$.

Термодинамика растворов и фазовые диаграммы. Свободная энергия Гиббса раствора $G_x(x)$ или свободная энергия Гиббса образования раствора $\Delta G_x(x)$ широко используются в термодинамике фазовых диаграмм. Здесь будут в этом аспекте рассмотрены некоторые геометрические свойства этих функций. На рис. 4 приведена зависимость $G_x = G_x(x)$ для бинарной системы.

При повышении температуры кривая $G_x = G_x(x)$ опускается:

$$\frac{\partial G_x}{\partial T} = -S_x < 0 \quad (I, 21)$$

На правой границе диаграммы, соответствующей чистому второму компоненту, конечная точка кривой μ_2^0 (чистый жидкий компонент) опускается со «скоростью» $S_2^0(\text{ж})$, а точка, соответствующая кристаллическому компоненту, при повышении температуры опускается со скоростью $S_2^0(\text{т}) < S_2^0(\text{ж})$. Эти две точки совмещаются при температуре плавления компонента. Ниже точки плавления $\mu_2(\text{т}) < \mu_2^0(\text{ж})$ и устойчива твердая фаза. Проведя из точки $\mu_2(\text{т})$ касательную к кривой $G_x(x)$, находим, что в точке касания значение μ_2 (определяемое осевым отрезком касательной на правой ординате) равно величине $G_2^0(\text{т})$. Химические потенциалы компонента в двух равновесных фазах равны. Следовательно, в точке касания m раствор насыщен вторым компонентом и x_2 — это концентрация растворимости второго компонента в растворе. Участок кривой $G_x(x)$ правее

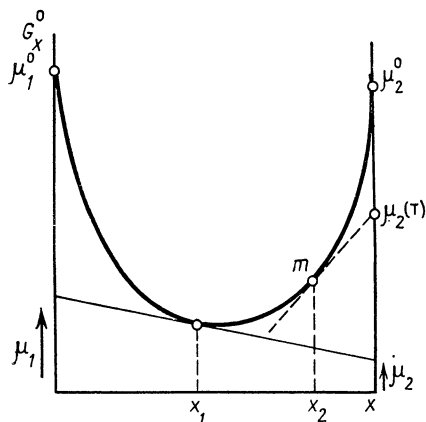


Рис. 4. Кривая $G_x(x)$ и определение растворимости твердого компонента 2

вторым компонентом и x_2 — это концентрация растворимости второго компонента в растворе. Участок кривой $G_x(x)$ правее

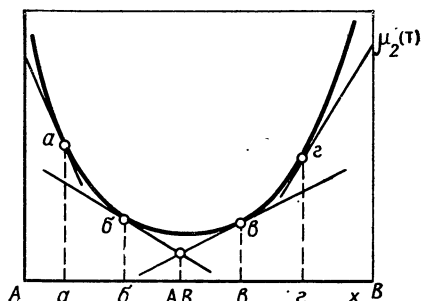


Рис. 5. Кривая $G_x(x)$ для случая равновесия твердых компонентов и твердого соединения состава 1:1 с жидким раствором

точки касания отражает пересыщенные растворы, неустойчивые относительно твердого компонента. Растворы вдоль кривой на участке $m - \mu_2^0$ самопроизвольно распадаются с понижением G на смесь фаз — твердый второй компонент и раствор m с равными значениями μ_2 в обеих фазах.

При дальнейшем повышении температуры точка $\mu_2(\text{т})$ смещается вниз по правой ординате, а точка $\mu_2^0 = G_2^0$ с большей скоростью сравнительно с $\mu_2(\text{т})$ — также вниз. Смещается (вправо) и точка касания касательной на кривой $G_x(x)$. С повышением температуры растворимость компонента 2 увеличивается и при его температуре плавления становится равной единице. Проведя такое же построение в левой части диаграммы, получаем растворимость первого компонента. Найдя точки

касания при различных температурах, можно построить политермы выделения твердых компонентов из расплава и точку пересечения этих политерм — эвтектическую точку бинарного раствора.

Если кривая $G(x)$ имеет больше одного экстремума, то можно провести общую касательную к двум точкам кривой. В двух точках касания химические потенциалы компонентов (отрезки на осях координат) равны в растворах, соответствующих точкам касания, и образуются два равновесных жидких слоя (расслаивание) с фазовой границей. С изменением температуры форма

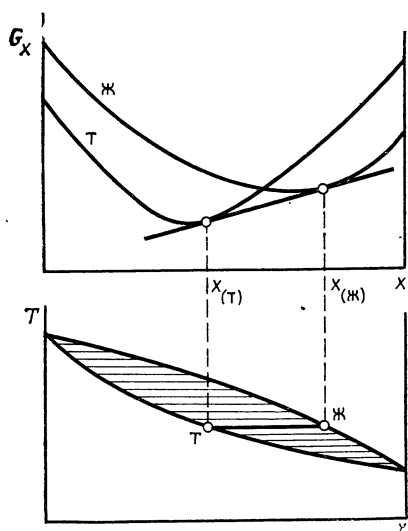


Рис. 6. Энергия Гиббса непрерывных рядов жидких и твердых растворов и политерма фазовой диаграммы

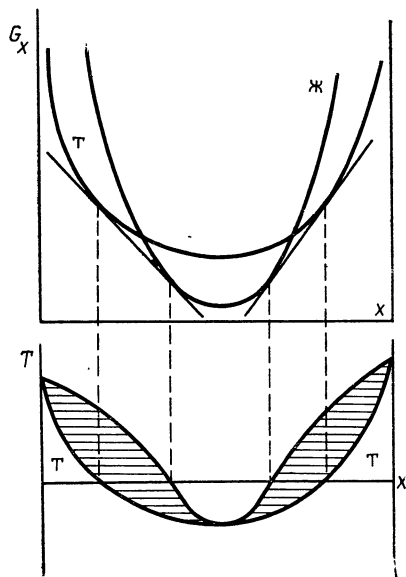


Рис. 7. Энергия Гиббса непрерывных рядов жидких и твердых растворов с минимумом и политерма фазовой диаграммы

кривой ΔG_x и положение двойной касательной изменяются, точки касания двойной касательной смещаются, и если они сближаются, то могут совместиться (верхняя или нижняя критическая точка смешения).

Образование двойного соединения из компонентов характеризуется величиной ΔG_x изменения энергии Гиббса. Очевидно, на диаграмме $\Delta G_x = f(x)$ точка для ΔG_x двойного устойчивого соединения должна лежать ниже кривой ΔG_x жидкого раствора. На рис. 5 изображены расположения касательных к кривой $\Delta G_x = f(x)$ при наличии одного соединения 1:1. Соединение AB находится в равновесии (при данной t^0) с жидкими растворами b и v , насыщение жидкого раствора твердыми A и B имеется

в точках a и $г$. В результате устойчивыми будут жидкие растворы в интервалах $a-b$ и $в-г$; в точке a растворы равновесны с твердым A , в точках $б$ и $в$ — с твердым AB , в точке $г$ — с твердым B .

Наличие твердых растворов рассмотрим в одном случае — наличие непрерывных рядов жидких и твердых растворов без экстремумов. Этот случай в общем виде изображен на рис. 6. Состав равновесных жидкой и твердой фаз определяется общей касательной к кривым двух фаз. Изменение температуры вызывает смещение точек касания общей касательной с кривыми жидких и твердых растворов и, в простейшем случае, приводит к линзообразной кривой — политерме равновесия: жидкий раствор — твердый раствор. Если взаимное расположение кривых для

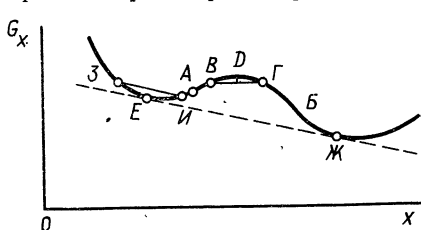


Рис. 8. Функция $G(x)$ раствора при его расслаивании

двух растворов таково, что имеются две точки пересечения, то появляются две двойные касательные и кривая $G_x = G_x(x)$ имеет экстремум, в котором составы сосуществующих жидкой и твердой фаз совпадают (рис. 7).

Анализируя геометрию диаграмм $\Delta G_x(x)$ в связи с температурой, можно установить геометрию диаграмм $T(x)$ и класси-

фицировать различные возможные типы фазовых диаграмм. Используя термодинамику Гиббса, ученик Ван-дер-Ваальса Г. Б. Розебом провел геометрическую классификацию фазовых диаграмм (1892) и установил для бинарных систем 32 типа диаграмм, исчерпывающих в пределах известной системы все возможные случаи, многие из которых не были зафиксированы экспериментально в то время (впоследствии все случаи были найдены)¹.

Устойчивые, метастабильные и «лабильные» равновесия. Общие условия равновесия для систем при постоянных P и T требуют при равновесии минимум энергии Гиббса: $(\delta G)_{P,T} = 0$. Дополнительное условие для вариации второго порядка определяет устойчивое стабильное равновесие системы

$$(\delta^2 G)_{P,T} > 0. \quad (I,22)$$

Важные заключения из этих общих положений можно сделать для равновесия в растворах вдоль кривых $\Delta G_x(x)$, имеющих больше, чем один экстремум.

На рис. 8 изображен участок кривой $G_x(x)$ с экстремумами, имеющий точки перегиба A и B , между которыми вторая производная $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T}$ меньше нуля. Любой раствор в этом интервале, испытав концентрационную (статистическую) флуктуацию,

¹ Очерк геометрической термодинамики см. в кн.: Млодзеевский А. Б. Термодинамика и теория фаз. М., Госиздат, 1922; Термодинамика (курс теоретической физики). Изд. 2. М., Учпедгиз, 1948.

может произвольно распадаться на растворы в текущих точках B и Γ , совокупность которых обладает меньшим значением функции G_x (при тех же значениях P и T), чем исходный раствор в точке D и, следовательно, будет более устойчива. Такое расслаивание будет при дальнейших флуктуациях углубляться, пока исходный раствор не разделится на растворы E и $Ж$.

Дальнейшее снижение величины G_x системы невозможно при постоянных P и T .

Для растворов вдоль кривой $G_x(x)$ с составами левее A и правее B флуктуационные концентрации не создают возможности расслоения, так как, например, растворы в точках $З$ и $И$ имеют значения энергии Гиббса G_x большее, чем исходная величина в точке E . Эти два раствора ($З$ и $И$), если бы они образовались, очевидно, самопроизвольно смешались бы с уменьшением G_x и возвращением к исходному раствору E . Таким образом, растворы на кривой $\Delta G_x(x)$ с положительной величиной $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0$ устойчивы в противоположность растворам, самопроизвольно расслаивающимся на участке кривой AB , где $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} < 0$. Неустойчивые растворы на участке кривой AB называются лабильными. Лабильные состояния не могут осуществляться как равновесные, но могут существовать благодаря очень малой скорости перехода в устойчивое состояние (например, переохлажденные стекла).

В предыдущем изложении не нашлось места для характеристики *метастабильных равновесий*. Эти равновесия в разных отношениях могут характеризоваться как устойчивые (стабильные) и как неустойчивые. Метастабильным называется равновесие, сохраняющееся неопределенно долго в отсутствие некоторой другой фазы и нарушающееся при введении этой фазы. Таково, например, состояние жидкой воды, осторожно охлажденной ниже 0°C (при обычном давлении). При введении мельчайшего кристаллика льда (или механических возмущениях) происходит затвердевание жидкой воды. Другим примером может являться пересыщенный раствор, который также сохраняется, пока не будет введен кристалл растворенной соли. Такие метастабильные состояния, неустойчивые относительно кристалла фазы, отсутствующей в системе, в то же время устойчивы относительно малых изменений параметров, кроме введения определенной ранее отсутствующей фазы.

В противоположность таким метастабильным состояниям состояния жидкости в пределах складки на фазовой поверхности (рис. 8, участок AB) являются неустойчивыми независимо от внешних условий и нарушаются в результате неизбежных статистических флуктуаций, т. е. обладают *внутренней* неустойчивостью. Пересыщенные растворы, переохлажденные жидкости являются внутренне устойчивыми и не отличаются от обычных стабильных фаз, пока не будут нарушены определенные внешние условия. На-

оборот, лабильные состояния не могут осуществляться как термодинамически равновесные, но могут существовать как кинетически задержанные.

Полученный выше результат легко приводит к определению знака изменения химического потенциала с мольной долей компонента. По (I, 19a) имеем

$$\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} = \mu_2 - \mu_1,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} + \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial (1-x)}\right]_{P,T}.$$

Из уравнения (I, 12) следует

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} = -\frac{1-x}{x} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{P,T}. \quad (\text{I, 23})$$

Подставляя в предыдущее уравнение, получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} + \frac{x}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} = \\ &= \left(1 + \frac{x}{1-x}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T}. \end{aligned}$$

Знаки для функций $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T}$ и $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T}$ в устойчивых состояниях совпадают. Таким образом, в бинарных устойчивых фазах

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} > 0. \quad (\text{I, 24})$$

ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ

ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ

Теплота образования моля раствора (*теплота смешения*) при постоянном давлении Q_p тождественно равна изменению энтальпии ΔH_x при образовании моля раствора из компонентов и называется также *энтальпия образования*.

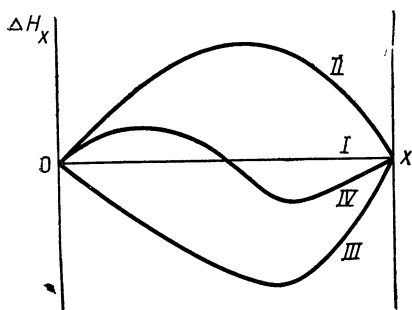


Рис. 9. Типы зависимости интегральной теплоты образования жидкого раствора из жидких компонентов от мольной доли компонента в растворе

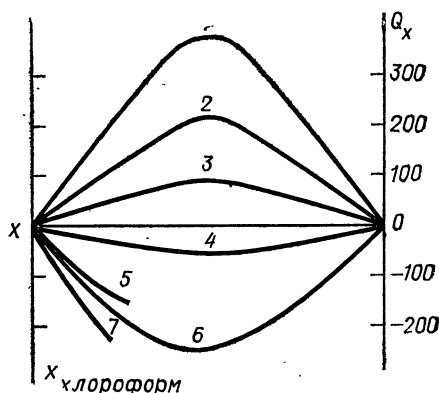


Рис. 10. Кривые $Q_x(x)$ для растворов хлороформа в жидкостях:
1 — C_6H_{12} ; 2 — CS_2 ; 3 — CCl_4 ; 4 — C_6H_5Cl ; 5 — C_7H_8 ; 6 — $n-C_8H_{10}$; 7 — $C_7H_{10}O$

На рис. 9 изображены четыре типа зависимости ΔH_x от состава раствора, характерные, в частности, для следующих бинарных систем:

- I $\Delta H_x \approx 0$, $CH_3OH-C_2H_5OH$, $C_6H_6-C_7H_8$;
 II $\Delta H_x > 0$, $(C_2H_5)_2O-CHCl_3$, $(C_2H_5)_2O-C_6H_6$;
 III $\Delta H_x < 0$, $CS_2-(C_2H_5)_2O$, $CS_2-(C_2H_5)_2O$, CS_2-CH_3OH ;
 IV $\Delta H_x \leq 0$, $C_2H_5OH-H_2O$, $C_2H_5OH-(C_2H_5)_2O$.

На рис. 10 и 11 изображены теплоты образования растворов $CHCl_3$ с различными жидкостями. Эти рисунки и обширный экс-

периментальный материал для многих других растворов¹ являются материалом для построения теории растворов, задача которой — выяснение зависимости величин ΔH_x от свойств компонентов жидкой смеси. Строго говоря, эти вопросы выходят за рамки термодинамики. Они являются предметом молекулярной физики, однако тесно связаны с термодинамикой растворов и в дальнейшем изложении будут частично освещены.

Различные методы выражения связи теплот образования растворов с их составом. Для выражения состава раствора наиболее удобно использование мольных долей. Тогда теплоту образования удобно выражать как мольную величину:

$$Q_x \equiv \Delta H_x = f(x).$$

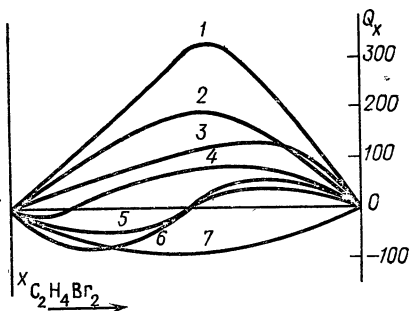


Рис. 11. Кривые $Q_x(x)$ для растворов дибромэтана в жидкостях:

1 — C_6H_{10} ; 2 — CS_2 ; 3 — C_6H_6 ; 4 — цимол; 5 — мезитилен; 6 — C_7H_8 ; 7 — $CHCl_3$

Используются и другие способы выражения состава (см. выше). В конце XIX века были введены *формулы Томсена*. Состав раствора выражался величиной $r_1 = \frac{1-x}{x}$, например $H_2SO_4 \cdot r_1 H_2O$, и определялись эмпирические уравнения $Q_{r_1} = f(r_1)$. Так, для растворов серной кислоты теплота смешения одного моля кислоты с r_1 молями воды в определенном интервале значений r_1 была выражена Томсеном формулой

$$Q_{r_1} \text{ (кал)} = - \frac{17\,860 \cdot r_1}{r_1 + 1,7983}. \quad (II, 1)$$

Для растворов $2 NaNO_3 \cdot r_1 H_2O$ при $18^\circ C$

$$Q_{r_1} \text{ (кал)} = -5868 - 4700 \frac{r_1 - 12}{r_1 + 28,96}. \quad (II, 2)$$

Вставляя в (II, 2) $r_1 = \infty$ и $r_1 = 10,9$, получаем соответственно $Q_\infty = -10568$ и $Q_{10,9} = -5620$.

Связь между величинами теплот растворения, отнесенными к разным количествам растворителя и растворенного вещества, поясняется табл. 1. Третья строка таблицы относится к величинам Q_{r_1} выраженным формулой Томсена. Эти теплоты сильно изменяются с изменением r_1 .

¹ См.: Белоусов В. П., Морачевский Ал. Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л., «Химия», 1970, с. 256.

Таблица 1

Q	n_1	n_2	$n_1 + n_2$	(числа молей)
Q_x	$1-x$	x	1	(мольные доли)
Q_{r_1}	r_1	1	$1 + r_1$	(мольные отношения)
Q_{r_2}	1	r_2	$1 + r_2$	

В табл. 1 отношения величин любого столбца пропорциональны отношениям другого столбца, например

$$\frac{Q_{r_1}}{Q_x} = \frac{1 + r_1}{1} = \frac{1}{x} = \frac{r_1}{1 - x}.$$

Формулу типа Томсена можно преобразовать в уравнение $Q_x = f(x)$ путем соответствующих подстановок пропорциональных отношений. Например, для $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot r_1 \text{H}_2\text{O}$

$$Q_x = \frac{Q_{r_1}}{1 + r_1} = - \frac{17860 \cdot r_1}{(r_1 + 1,7983)(1 + r_1)} = - \frac{17860 x (1 - x)}{1 + 0,7983 x}.$$

Все величины, охваченные табл. 1, являются *интегральными теплотами смешения* (или образования) и отражают теплоты при смешении определенных конечных масс чистых компонентов. Другой класс теплот смешения, величины называемые *дифференциальными, или парциальными теплотами* растворения, определяются выражениями $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \bar{Q}_i$ и относятся к классу парциальных величин (см. (I, 6)).

Физический смысл парциальной теплоты $\bar{Q}_i$ — это теплота растворения моля компонента i в очень большой массе раствора состава x . Связь между интегральными и парциальными теплотами (энтальпиями) образования дается следующими выражениями:

$$Q = n_1 \bar{Q}_1 + n_2 \bar{Q}_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{Q}_i.$$

$$Q_x = x_1 \bar{Q}_1 + x_2 \bar{Q}_2 + \dots = \sum_i x_i \bar{Q}_i,$$

$$\Delta H = n_1 \Delta \bar{H}_1 + n_2 \Delta \bar{H}_2 + \dots = \sum_i n_i \Delta \bar{H}_i.$$

Здесь $\bar{Q}_1, \bar{Q}_2, \dots$ и $\Delta \bar{H}_1, \Delta \bar{H}_2, \dots$ — парциальные мольные величины. При разных способах выражения состава раствора получаем

$$Q_{r_1} = r_1 \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2, \quad Q_{r_2} = \bar{Q}_1 + r_2 \bar{Q}_2, \quad Q_x = (1 - x) \bar{Q}_1 + x \bar{Q}_2. \quad (\text{II}, 3)$$

Из изложенного легко прийти к выражению

$$\bar{Q}_1 = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = \frac{\partial Q_{r_1}}{\partial r_1}, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \frac{\partial Q_{r_2}}{\partial r_2} = \bar{Q}_2. \quad (\text{II}, 3a)$$

Очевидно, что нельзя получить парциальную величину, дифференцируя Q_x по x (одновременно изменяются массы обоих компонентов).

Одно из приведенных выше уравнений

$$\bar{Q}_2 = Q_{r_1} - r_1 \bar{Q}_1 \quad (\text{II}, 4)$$

обычно используется для расчета парциальной теплоты. Величина $\bar{Q}_1$ обозначается также иногда Q_d и носит название парциальной теплоты разведения.

Найдем парциальные теплоты для растворов $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$, используя уравнение (II, 2) для Q_{r_1} :

$$Q_d = \frac{\partial Q_{r_1}}{\partial r_1} = -4700 \frac{28,96 + 12}{(r_1 + 28,96)^2}.$$

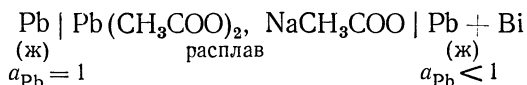
Подставляя $r_1 = \infty$ (предельно разбавленный раствор), получаем $Q_d = 0$; при $r_1 = 10,9$ (насыщенный при 18°C раствор) $Q_d = -121,7$. Вставляя эти величины в $Q_{r_1} = r_1 \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$, получаем для парциальных теплот растворения при $r_1 = \infty$ $\bar{Q}_2 = -10568$; при $r_1 = 10,9$ $\bar{Q}_2 = -4299$ кал/моль $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$.

Парциальные теплоты растворения $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ изменяются в два раза по мере изменения концентрации раствора от нуля до насыщенной. Смысл парциальной величины Q_2 , естественно, таков: это теплота растворения моля соли в очень большой массе раствора той же соли постоянного состава. Q_2 при $r_1 = \infty$ называется *первой теплотой растворения* (-10568 кал/моль $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$). Величина $\bar{Q}_2$ при $r_1 = 10,9$ (насыщенный раствор) называется *последней теплотой растворения* (-4299 кал/моль). Первая теплота растворения, очевидно, совпадает с парциальной теплотой растворения при бесконечном разведении.

РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН ДЛЯ СЛОЖНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Интегральные теплоты растворения определяются калориметрически для конкретных концентраций, дифференциальные (парциальные) теплоты находятся путем математической обработки систематических серий опытных интегральных теплот; непосредственно для данных концентраций они вычисляются из опытных данных для $\Delta\mu_i$ (см. (I, 18)).

Рассмотрим пример такого расчета. Штриклер и Селц (1936) измеряли при 700 K э. д. с. электрохимических элементов:



$$\bar{Q}_{\text{Pb}} = \Delta \bar{H}_{\text{Pb}} = \Delta \mu_{\text{Pb}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Pb}} = zF \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right). \quad (\text{II}, 5)$$

В табл. 2 даны вычисленные из опытных значений $\Delta\mu_{Pb}$ величины парциальных теплот $\bar{Q}_{Pb}$

Т а б л и ц а 2

$\frac{1-x}{x_{Pb}}$	$\frac{1-x}{x} \left(\frac{x_{Pb}}{x_{Bi}} \right)$	$-\bar{Q}_{Pb}, \text{ кал}$	$-\bar{Q}_{Bi}, \text{ кал}$	$-Q_x, \text{ кал}$
0,0	0,000	700	0	0
0,1	0,111	692	0	69
0,2	0,250	676	4	138
0,3	0,429	638	20	202
0,4	0,667	502	91	255
0,5	1,000	352	213	282
0,6	1,500	216	376	281
0,7	2,333	91	606	245
0,8	4,000	20	811	178
0,9	9,000	2	907	93
1,0	∞	0	926	0

Имея таблицу величин $\bar{Q}_{Pb}$, вычисленных непосредственно из опыта, можно вычислить величины $\bar{Q}_{Bi}$ с помощью основного выражения для парциальных величин бинарного раствора:

$$d\bar{Q}_{Bi} = - \frac{1-x}{x} d\bar{Q}_{Pb}. \quad (\text{II}, 6)$$

Можно также из тех же данных для $\bar{Q}_{Pb}$ вычислить непосредственно интегральные теплоты Q_x . При интегрировании (II, 6) следует обращать внимание на пределы интегрирования.

Интегрируем левую и правую части (II, 6) в пределах от $x=1$ до x . В правой части производим интегрирование по частям:

$$\int_{x=1}^x d\bar{Q}_{Bi} = - \int_{\bar{Q}_{Pb}(x=1)}^{\bar{Q}_{Pb}(x)} \frac{1-x}{x} d\bar{Q}_{Pb},$$

$$\bar{Q}_{Bi}(x) - \bar{Q}_{Bi}(x=1) = \bar{Q}_{Bi} = - \left[\frac{1-x}{x} \bar{Q}_{Pb} \right]_{x=1}^x + \int_0^{\frac{1-x}{x}} \bar{Q}_{Pb} d \left(\frac{1-x}{x} \right). \quad (\text{II}, 7)$$

Интегрирование в пределах от $\frac{1-x}{x} = 0$ до $\frac{1-x}{x}$ соответствует изменению x от $x=1$ до x . Подставив пределы интегрирова-

ния в первом члене правой части и умножив обе части (II, 7) на x , получаем

$$x\bar{Q}_{\text{Bi}} = (1-x)\bar{Q}_{\text{Pb}} + x \int_0^x \bar{Q}_{\text{Pb}} d\left(\frac{1-x}{x}\right). \quad (\text{II}, 8)$$

Перенеся $(1-x)\bar{Q}_{\text{Pb}}$ в левую часть и подставив

$$Q_x = (1-x)\bar{Q}_{\text{Pb}} + x\bar{Q}_{\text{Bi}},$$

получаем окончательно

$$Q_x = x \int_0^x \bar{Q}_{\text{Pb}} d\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad (\bar{Q}_{\text{Pb}} \equiv \bar{Q}_1). \quad (\text{II}, 9)$$

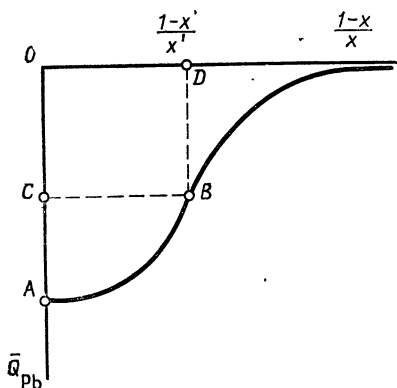


Рис. 12. Зависимость $\bar{Q}_{\text{Pb}}$ от состава раствора Pb—Bi (интегрирование уравнения Гиббса—Дюгема)

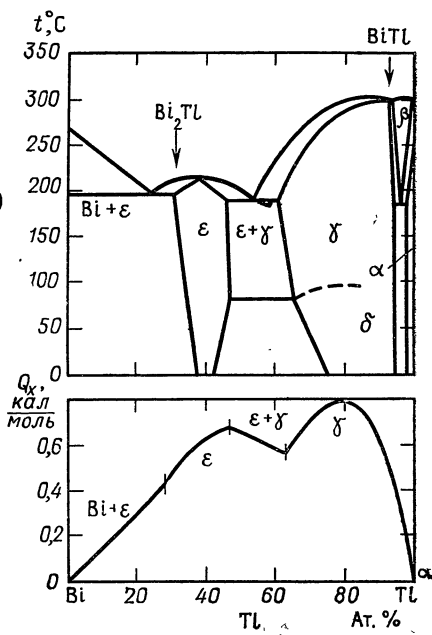


Рис. 13. Фазовая диаграмма системы Bi—Tl и интегральные теплоты образования растворов Bi—Tl

График на рис. 12 иллюстрирует это интегрирование для некоторого значения $x=x'$. Интеграл $\int_0^x \bar{Q}_{\text{Pb}} d\left(\frac{1-x}{x}\right)$ равен площади фигуры $ABDO$. Произведение $\frac{1-x'}{x'} \bar{Q}_{\text{Pb}}$ равно площади прямоугольника $OCBD$. Разность этих величин в соответствии с (II, 7) дает $\bar{Q}_{\text{Bi}}$. На графике — это площадь фигуры ABC —

разность площадей $ABDO$ и $OCBD$. Эта же площадь получается непосредственно при графическом интегрировании

$$\bar{Q}_{Bi} = - \int_{\bar{Q}_{Pb}(x=1)}^{\bar{Q}_{Pb}(x=x')} \frac{1-x}{x} d\bar{Q}_{Pb} = \int_{\bar{Q}_{Pb}(x=x')}^{\bar{Q}_{Pb}(x=1)} \frac{1-x}{x} d\bar{Q}_{Pb},$$

так как $\bar{Q}_{Pb}(x=1)$ изображается на графике точкой A , а $\bar{Q}_{Pb}(x=x')$ — точкой C . Аналогично можно получить

$$Q_x = (1-x) \int_0^{\frac{x}{1-x}} \bar{Q}_2 d\left(\frac{x}{1-x}\right). \quad (\text{II}, 9a)$$

После вычисления интегральных теплот образования Q_x растворов $Pb-Bi$ (см. табл. 2) отмечаем, что Q_x оказалась близкой к симметричной функции x с максимумом, несколько смещенным от середины диаграммы в сторону Pb .

Рассмотрим теперь пример расчета интегральных теплот образования в бинарной системе, в которой имеются гетерогенные равновесия, из дифференциальных величин, полученных методом э. д. с.

На рис. 13 изображена фазовая диаграмма системы $Bi-Tl$. Имеются две обширные области твердых растворов ϵ и γ и узкая область растворов α вблизи чистого таллия. В ряде экспериментов были измерены при 150°C э. д. с. для элемента с переносом чистого таллия в другой электрод, состоящий из той или иной фазы системы $Bi-Tl$. Измеренные E и $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ использовались для расчета по (II, 5) величин $\bar{Q}_{Tl}$ в фазах по горизонтали при 150°C слева направо. Полученные величины изображены на рис. 14 как функции мольного отношения $r_2 = \frac{x}{1-x} = \frac{x_{Tl}}{x_{Bi}}$.

Расчет интегральных величин для системы $Bi-Tl$ ведется по следующим этапам в соответствии с областями фазовой диаграммы.

1. *Фазовое поле $Bi+\epsilon$.* В двухфазной области парциальные мольные величины не зависят от мольной доли компонента (см. гл. VII), поэтому $\bar{Q}_2 = \bar{Q}_{Tl} = \text{const}$ ($\bar{Q}_2 = -1380$ кал/моль Tl).

Согласно (II, 3a) и (II, 9a)

$$Q_{r_2} = \frac{Q_x}{1-x} = \int_{r_2=0}^{r_2} \bar{Q}_2 dr_2.$$

Для левой границы области гомогенности ϵ -фазы $r_2 = 0,47$. Тогда $Q_{r_2} = -1380 \cdot 0,47 = -649$ кал.

2. *Фазовое поле ϵ* . Для правой границы поля ϵ ($r_2=0,92$) $\bar{Q}_2$ в области гомогенности зависит от состава. Тогда для $r_2=0,92$:

$$Q_{r_2} = -649 + \int_{0,47}^{0,92} \bar{Q}_2 dr_2 = -649 - 617 = -1266 \text{ кал.}$$

3. *Фазовое поле $\epsilon+\gamma$* . Для левой границы поля γ -фазы $r_2=1,70$. В двухфазной области $\bar{Q}_2=-360$ кал/моль Tl:

$$Q_{r_2}(r_2=1,70) = -1266 + \int_{0,92}^{1,70} \bar{Q}_2 dr_2 = -1266 - 360 \cdot 0,78 = -1547 \text{ кал.}$$

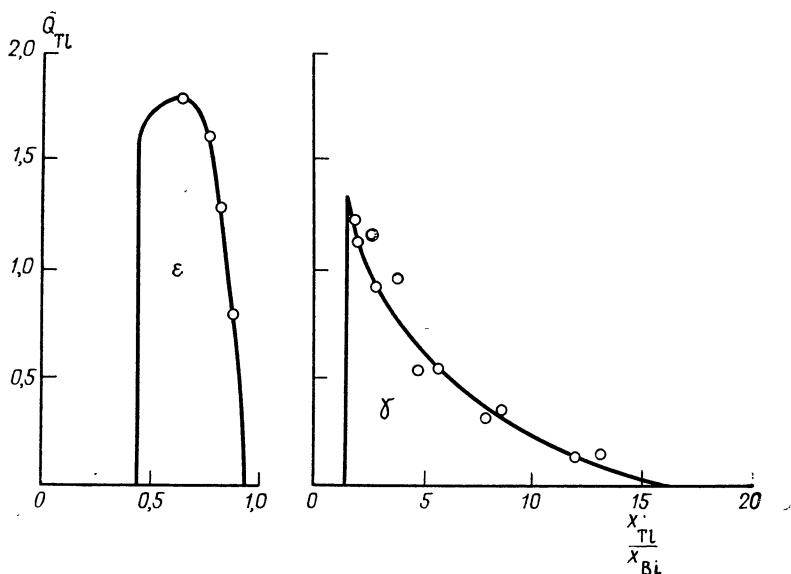


Рис. 14. Теплоты растворения таллия в сплавах системы Bi—Tl

4. *Фазовое поле γ* . Для правой границы поля γ $r_2=15,7$. $\bar{Q}_2$ в области γ -фазы зависит от состава

$$Q_{r_2}(r_2=15,7) = -1547 + \int_{1,70}^{15,7} \bar{Q}_2 dr_2 = -1547 - 6135 = -7682 \text{ кал.}$$

5. *Фазовое поле $\gamma+\alpha$* . Для левой границы области α -фазы (первичный твердый раствор Bi в Tl): $x=0,99$, $r_2=\frac{0,99}{0,01}=99$. В пределах двухфазной области $\bar{Q}_2=80$ кал/моль Tl:

$$Q_{r_2}(r_2=99) = -7682 + \int_{15,7}^{99} \bar{Q}_2 dr_2 = -7682 + 6664 = -1018 \text{ кал.}$$

6. *Фазовое поле α* . Внутри области гомогенности первичных твердых растворов происходит приблизительно линейное уменьшение Qr от -1018 кал до 0 (в точке $x_{T1}=1$).

Найденные значения Qr отнесены к 1 молю компонента 1 (Bi). Чтобы получить значения Q_x (которые относятся к 1 молю «раствора»), достаточно (см. табл. 1) воспользоваться соотношением

$$Q_x = (1 - x) Q_{r_2}.$$

Результаты проведенного расчета представлены в табл. 3 и нанесены на график в нижней части рис. 13.

Таблица 3

Теплоты образования сплавов Bi—Tl

Фаза	$x=x_{T1}$	$r_2 = \frac{x}{1-x}$	Q_{r_2} , кал/моль Bi	Q_x , кал/моль
ε	0,32	0,47	—649	—441
	0,40	—	—	—590
	0,48	0,92	—1266	—658
γ	0,63	1,70	—1547	—572
	0,75	—	—	—770
	0,80	—	—	—780
	0,94	15,7	—7682	—461
	—	—	—	—
α	0,99	99	—1018	—10
	1,00	—	0	0

УРАВНЕНИЯ «ТИПА БИРОНА»

В 1915 г. Бо предложил для «симметричных» кривых $Q_x=f(x)$ уравнение

$$Q_x = K(1 - x)x. \quad (\text{II}, 10)$$

Несколько раньше (1909—1912) уравнение подобного же типа было предложено Е. В. Бироном для сжатия при смешении жидкостей. Автор обсудил это уравнение с помощью теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Уравнение Бирона

$$\Delta V_x = K(1 - x)x \quad (\text{II}, 11)$$

в последующее время послужило основой для рассмотрения широкой группы растворов, и симметричная форма зависимости была распространена на функцию $Q_x(x)$, как указано выше. Поэтому этот тип уравнений часто обозначался как уравнение «типа Бирона», а позднее было показано И. Р. Кричевским, что все основные закономерности *регулярных* растворов можно вывести из уравнений «типа Бирона»:

$$V_x = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 - K x_1 x_2.$$

Свойствам регулярных растворов в дальнейшем изложении будет уделено значительное внимание.

Сейчас отметим, что из уравнения (II, 10) следует для парциальных величин «квадратичный» закон. Чтобы получить уравнение для парциальных величин, необходимо выражения для интегральной величины, отнесенной к системе произвольной массы, дифференцировать по массе компонента при *постоянстве прочих масс*.

Уравнение «типа Бирона» (II, 10) преобразуется (для переменной массы) путем умножения на $(n_1 + n_2)$:

$$\begin{aligned} Q &= Q_x (n_1 + n_2) = K(1 - x)x(n_1 + n_2) = \\ &= K \frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^2} = K \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}; \end{aligned}$$

дифференцируя отдельно по n_1 и n_2 , получаем

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = K \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} = Kx^2, \quad (\text{II, 12})$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = K \frac{n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} = K(1 - x)^2.$$

Вставляя (II, 12) в (II, 3), получаем, естественно, уравнение (II, 10).

Таким образом, парциальные теплоты в растворах «типа Бирона» (регулярных растворах) пропорциональны квадратам мольных долей *другого* компонента. Эта закономерность широко используется; она находит свое подтверждение в статистической теории регулярных растворов.

Избыточные величины. Наиболее простые количественные закономерности свойственны идеальным растворам, для парциальных давлений которых действительны законы Генри и Рауля:

$$P_2 = Kx, \quad (\text{II, 13})$$

$$P_1 = P_1^0(1 - x). \quad (\text{II, 14})$$

Идеальные растворы можно представить как смесь компонентов, в которых поведение каждой молекулы не зависит от состава раствора, а величина летучести компонента пропорциональна его мольной доле. Иными словами, каждая молекула находится в одинаковом молекулярном поле независимо от того, находится она среди себе подобных (чистый данный компонент) или среди молекул другого компонента (чистый другой компонент). В таком *идеальном* растворе:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(1 - x), \quad (\text{II, 15})$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x, \quad (\text{II, 15a})$$

и такие свойства естественны для растворов компонентов, молекулы которых *одинаково* взаимодействуют между собой, независимо от того, одинаковы или различны они.

Теория растворов должна объяснять, почему растворы неидеальны, и связывать положительные или отрицательные отклонения растворов от идеальности со свойствами компонентов. Очевидно, целесообразно исследовать именно самые отклонения свойств раствора от свойств идеального раствора. Поэтому сосредоточивается внимание на избыточных величинах (excessive values), т. е. избытках свойства над идеальной величиной:

$$\Delta\mu_i^{\text{изб}} = \mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = \mu_i - \mu_i^0 - RT \ln x_i = \Delta\mu_i - RT \ln x_i, \quad (\text{II}, 16)$$

$$\Delta\bar{S}_i^{\text{изб}} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}} = \bar{S}_i - S_i^0 + R \ln x_i = \Delta\bar{S}_i + R \ln x_i. \quad (\text{II}, 17)$$

Определяя активность a_i через $RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0$, получаем

$$\Delta\mu_i^{\text{изб}} = \mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i, \quad (\text{II}, 16a)$$

γ_i — коэффициент активности компонента i в реальном растворе. Аналогично

$$\begin{aligned} \Delta\bar{S}_i^{\text{изб}} &= \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}} = -R \ln a_i - RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i = \\ &= -R \ln \frac{a_i}{x_i} - RT \left(\frac{\partial \ln \frac{a_i}{x_i}}{\partial T} \right)_P = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (\text{II}, 18)$$

Обращаясь к энтальпиям (теплотам образования) раствора и написав по аналогии для избыточной энтальпии компонента $\Delta\bar{H}_i^{\text{изб}} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{ид}}$, находим, что, так как $\Delta\bar{H}_i^{\text{ид}} = 0$ ($Q_x^{\text{ид}} = 0$), то парциальные энтальпии всегда являются избыточными энтальпиями:

$$\Delta\bar{H}_i = \Delta\bar{H}_i^{\text{изб}} = \Delta\mu_i^{\text{изб}} + T \Delta\bar{S}_i^{\text{изб}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{II}, 19)$$

Выражения для интегральных мольных избыточных величин могут быть найдены подстановкой (II, 16a), (II, 18) и (II, 19) в (I, 20):

$$\Delta G_x^{\text{изб}} = \sum_i x_i \Delta\mu_i^{\text{изб}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i, \quad (\text{II}, 20)$$

$$\Delta S_x^{\text{изб}} = \sum_i x_i \Delta\bar{S}_i^{\text{изб}} = -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{II}, 21)$$

$$\Delta H_x \equiv \Delta H_x^{\text{изб}} \equiv Q_x = \sum_i x_i \Delta\bar{H}_i = -RT^2 \sum_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{II}, 22)$$

Приступая к «конструированию» теории растворов и начиная с простейшего случая (но более сложного, чем идеальные растворы), мы, естественно, полагаем $Q_x \geq 0$, т. е. раствор не идеален. Однако идентичность молекулярного поля для всех молекул раствора в идеальном растворе сохраняем и для $Q_x \geq 0$. Это противоречивое «положение» (см. дальше) мы кладем в основу свойств класса «регулярных» растворов, в которых полагаем хаотическое распределение молекул в объеме раствора, т. е. $\Delta S = \Delta S^{\text{ид}}$ и избыточная величина $\Delta S^{\text{изб}} = 0$.

Дав такое, чисто термодинамическое, определение регулярным растворам, получаем

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i^{\text{изб}} &= \Delta \mu_i - \Delta \mu_i^{\text{ид}} = \Delta \bar{H}_i - \Delta \bar{H}_i^{\text{ид}} - T \Delta \bar{S}_i + T \Delta \bar{S}_i^{\text{ид}} = \\ &= \Delta \bar{H}_i = RT \ln \gamma_i. \end{aligned} \quad (\text{II}, 23)$$

В регулярных растворах коэффициент активности определяется парциальной теплотой растворения (энтальпией). Парциальные энтропии для регулярного раствора заранее известны как функции концентрации. Они имеют ту же величину, как в идеальных растворах.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ИЗ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ

Парциальные энтропии вычисляются из любых данных по равновесию, которые могут быть использованы для нахождения величин $\Delta \mu_i$ как функций температуры и состава. Зависимость этих величин от температуры дает возможность рассчитать $\Delta \bar{S}_i$ как функцию состава. Это общий способ расчета парциальных энтропий.

Продолжим рассмотрение примера исследования термодинамических свойств расплавов Pb—Bi методом э. д. с. Величины $\Delta \mu_{\text{Pb}}$ могут быть вычислены непосредственно из опытных данных. В табл. 2 были приведены парциальные энтальпии $\Delta \bar{H}_i$, рассчитанные по уравнению

$$\Delta \bar{H}_i = \Delta \mu_i - T \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_P.$$

Здесь приведем результаты расчета парциальных энтропий, найденных непосредственным путем из тех же данных:

$$\Delta \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_P \simeq \frac{\Delta \mu_i(T_2) - \Delta \mu_i(T_1)}{T_2 - T_1}.$$

В табл. 4 приведены результаты таких расчетов для парциальных энтропий расплавов Pb—Bi в интервале 392—743 К (расчет при 700 К), по данным Штриклера и Селца (1936).

Расчет интегральных энтропий образования расплавов в системе Pb—Bi (и в других системах) производится в принципе так же, как расчет интегральных теплот образования (см. уравнение

Таблица 4

Энтропии образования расплавов Pb—Bi при 700 К

(1-x) Pb	$T\Delta\bar{S}_{\text{Pb}}$, кал	$T\Delta\bar{S}_{\text{Bi}}$, кал	$T\Delta\bar{S}_{\text{изб. Pb}}$, кал	$T\Delta S_x$, кал	$T\Delta S_{\text{изб. x}}$, кал	$T\Delta S_{\text{изб. x}}$, кал
0,00		0,00		0	0	0
0,10	3417	154	+214	480	+28	452
0,20	2315	345	+76	739	+43	696
0,30	1617	569	-4	899	+50	849
0,40	1218	775	-57	952	+16	936
0,50	915	1035	-49	975	+11	964
0,60	668	1329	-33	932	-4	936
0,70	491	1665	-5	843	-6	849
0,80	322	2193	+11	694	-2	696
0,90	148	3202	+1	453	+1	452
1,00	0,00		0	0	0	0

(II, 9а) и соответствующий текст). Однако для расчета ΔS_x (и ΔG_x), по данным для парциальных величин, целесообразно использовать избыточные парциальные величины, так как полные величины $\Delta \mu_i$ и $\Delta \bar{S}_i$ стремятся к бесконечности при $x \rightarrow 0$, а избыточные — к постоянной конечной величине.

Как следует из табл. 4, интегральные избыточные энтропии образования расплавов Pb—Bi малы. Энтальпии образования этих расплавов (табл. 2) не слишком велики, но заметно отличаются от нуля. Таким образом, свойства расплавов Pb—Bi близки к свойствам регулярных растворов. В твердом состоянии эта система характеризуется наличием промежуточной фазы со значительной областью гомогенности (27 — 40 ат. % Bi).

В литературе нередко встречаются сопоставления фазового состава системы в твердом состоянии (взаимная растворимость компонентов, наличие соединений) со знаком и величиной отклонений термодинамических свойств жидких растворов от свойств идеальных растворов. В принципе эти сопоставления содержателны, так как на свойства и твердых, и жидкой фаз какой-либо системы влияют особенности взаимодействия между компонентами. Однако переоценивать возможности такого чисто качественного анализа не следует. Надо иметь в виду, что термодинамические свойства как жидких растворов, так и твердых фаз в бинарных (и более сложных) системах зависят от совокупности многих факторов, которые могут частично компенсировать друг друга и, вообще говоря, по-разному проявляться в разных температурных интервалах.

Так, в рассматриваемой системе Pb—Bi наличие промежуточной фазы в твердом состоянии сочетается с практически идеальной энтропией образования и небольшой отрицательной энтальпией образования жидких растворов, т. е. с их «регулярным» поведением.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ. АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

УРАВНЕНИЕ СКЭТЧАРДА — ГИЛДЕБРАНДА

Принимая уравнение (II, 7) для Q_x как простейшую формулу зависимости $Q_x(x)$ при малых отклонениях растворов от идеальности и связанную с этим уравнением квадратичную формулу для парциальных теплот смешения (II, 9), сформулируем следующие исходные положения для вывода выражения типа (II, 7) — основного термодинамического уравнения для растворов, лишь немного отличающихся от идеальных растворов.

Раствор неидеален. Поэтому $Q_x \geq 0$. С другой стороны, близость к идеальным растворам позволяет положить, что пространственное распределение молекул и их ориентировка в пространстве близки к хаотическому. Тогда

$$\Delta S_x = \Delta S_x^{\text{ид}} = -R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x].$$

Дополнительные предположения: 1. Взаимная энергия двух молекул зависит только от расстояния между ними, но не зависит от температуры и от числа и природы молекул, находящихся между двумя рассматриваемыми молекулами. 2. При смешении двух жидкостей их суммарный объем не изменяется:

$$\Delta V_x = 0, V_1 = \text{const}, V_2 = \text{const}.$$

3. Потенциальное поле имеет шаровую симметрию.

В объеме $4\pi r^2 dr$ на расстоянии r от центральной, произвольно выбранной молекулы имеется $\frac{N_0}{V_1} 4\pi r_{11}^* r^2 dr$ молекул 1-го сорта и $\frac{N_0}{V_2} 4\pi r_{22}^* r^2 dr$ молекул 2-го сорта. Здесь ρ_{11}^* и ρ_{22}^* — вероятности того, что случайно выбранная в элементарном объеме молекула окажется молекулой 1-го или 2-го рода. Величины ρ_{11}^* , ρ_{22}^* , ρ_{12}^* зависят от расстояния между молекулами и от того (в самом общем случае), к какому сорту принадлежит центральная молекула и данная, случайно выбранная. N_0 — число Авогадро.

Взаимная энергия двух молекул для разных пар молекул равна ϵ_{11} , ϵ_{22} и ϵ_{12} (все энергии ϵ_{ij} — функции расстояния r_{ij}).

В одном моле раствора (число молекул N_0) с мольной долей x второго компонента межмолекулярная энергия для всех пар молекул с произвольной центральной молекулой 1-го сорта равна

$$E_{1,M} = 4\pi N_0^2 \left\{ \frac{1-x}{V_1} \int_0^\infty \varepsilon_{11} \rho_{11}^* r^2 dr + \frac{1-x}{V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{12} \rho_{12}^* r^2 dr \right\}. \quad (\text{III}, 1)$$

Здесь V_1 , V_2 — мольные объемы чистых жидких компонентов. Объемные концентрации молекул 1-го и 2-го сортов в чистых жидкостях равны $\frac{N_0}{V_1}$ и $\frac{N_0}{V_2}$.

Для центральных молекул 2-го сорта (в том же объеме одного моля раствора)

$$E_{2,M} = 4\pi N_0^2 \left\{ \frac{x}{V_1} \int_0^\infty \varepsilon_{21} \rho_{21}^* r^2 dr + \frac{x}{V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{22} \rho_{22}^* r^2 dr \right\}. \quad (\text{III}, 2)$$

Суммарная взаимная энергия всех пар молекул в объеме одного моля

$$E_M = \frac{1}{2} (E_{1M} + E_{2M}).$$

Деление на 2 необходимо, так как в предыдущих суммах каждая пара молекул была сосчитана дважды.

Интегрирование по r от 0 до ∞ не противоречит ограничению интеграла объемом один моль, так как взаимная (отрицательная) энергия двух молекул, убывая с расстоянием, быстро уменьшается до нуля.

Умножим и разделим слагаемые E_M на V_1 или V_2 в соответствии с номером компонента центральной молекулы в данном интеграле, а также всю сумму E_M умножим и разделим на объем моля раствора $V_x = (1-x)V_1 + xV_2$. Это выражение имеет место при смешении компонентов без изменения объема, т. е. V_1 и V_2 в этой же сумме равны мольным объемам чистых жидкостей (равны V_1^0 и V_2^0 , но верхние индексы опущены в дальнейшем за ненадобностью).

Полагаем вероятности для двух сортов молекул равными

$$\rho_{11}^* = \rho_{11}\Phi_1, \quad \rho_{22}^* = \rho_{22}\Phi_2, \quad \rho_{12}^* = \rho_{12}\Phi_1, \quad \rho_{21}^* = \rho_{21}\Phi_2.$$

Здесь Φ_1 и Φ_2 — мольно-объемные доли компонентов, постоянные в массе раствора:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = 1, \quad \Phi_1 = \frac{V_1(1-x)}{V_1(1-x) + V_2x}, \quad \Phi_2 = \frac{V_2x}{V_1(1-x) + V_2x}.$$

Уже на небольших расстояниях от каждой центральной молекулы и дальше вероятность встречи молекул каждого сорта равна объемной доле этого сорта, т. е. распределение молекул

по сортам определяется занимаемой каждым сортом молекул долей объема раствора. Имеется хаотичность распределения молекул по отношению к каждой молекуле, избранной за центральную. Однако эта хаотичность нарушается в непосредственной близости от центральной молекулы. Таким образом, φ_1 и φ_2 постоянны в объеме раствора, а ρ_{11} , ρ_{12} и ρ_{22} в непосредственной близости от центральной молекулы изменяются с ростом r периодически, быстро приближаясь к единице и оставаясь равными 1 при дальнейшем росте r .

После умножения и деления суммы выражений (III, 1) и (III, 2) на объемы, как было указано выше, получаем для межмолекулярной энергии одного моля раствора состава x

$$E_M = \frac{1}{2} (E_{1M} + E_{2M}) = 2\pi N_0^2 V_x \left[\frac{(1-x) V_1 \varphi_1}{V_1^2 V_x} \int_0^\infty \varepsilon_{11} \rho_{11} r^2 dr + \right. \\ \left. + \frac{(1-x) V_1 \varphi_2}{V_1 V_2 V_x} \int_0^\infty \varepsilon_{12} \rho_{12} r^2 dr + \frac{x V_2 \varphi_1}{V_1 V_2 V_x} \int_0^\infty \varepsilon_{21} \rho_{21} r^2 dr + \frac{x V_2 \varphi_2}{V_2^2 V_x} \int_0^\infty \varepsilon_{22} \rho_{22} r^2 dr \right]. \quad (\text{III}, 3)$$

Так как $\frac{V_1(1-x)}{V_x} = \varphi_1$ и $\frac{V_2 x}{V_x} = \varphi_2$, то уравнение (III, 3) преобразуется так:

$$E_M = 2\pi N_0^2 V_x \left(\frac{\varphi_1^2}{V_1^2} \int_0^\infty \varepsilon_{11} \rho_{11} r^2 dr + \frac{\varphi_1 \varphi_2}{V_1 V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{12} \rho_{12} r^2 dr + \right. \\ \left. + \frac{\varphi_2 \varphi_1}{V_1 V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{21} \rho_{21} r^2 dr + \frac{\varphi_2^2}{V_2^2} \int_0^\infty \varepsilon_{22} \rho_{22} r^2 dr \right). \quad (\text{III}, 3a)$$

Полагая далее $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ и $\rho_{12} = \rho_{21}$, объединяем второй и третий члены выражения (III, 3a) в один удвоенный член. Теперь на тех же основаниях составим выражение для суммарной межмолекулярной энергии E^0 чистых жидких компонентов, взятых отдельно. в виде чистых жидкостей в количестве $(1-x)$ молей первого и x молей второго компонента:

$$E^0 = (1-x) E_1^0 + x E_2^0 = 2\pi N_0^2 V_x \left(\frac{\varphi_1}{V_1^2} \int_0^\infty \varepsilon_{11} \rho_1 r^2 dr + \frac{\varphi_2}{V_2^2} \int_0^\infty \varepsilon_{22} \rho_2 r^2 dr \right).$$

Энергия смешения чистых жидких компонентов при постоянном объеме $\Delta E_{\text{см}}$ равна тепловому эффекту при постоянном давлении (так как $\Delta V=0$), равна разности межмолекулярной энергии моля раствора E_M и совокупности межмолекулярных энергий чистых жидких компонентов E^0 :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{см}} = E_M - E^0 = 2\pi N_0^2 V_x \left[\frac{\varphi_1^2}{V_1^2} \int_0^\infty \varepsilon_{11} (\rho_{11} - \rho_1) r^2 dr + \right. \\ \left. + \frac{\varphi_2^2}{V_2^2} \int_0^\infty \varepsilon_{22} (\rho_{22} - \rho_2) r^2 dr + \frac{2\varphi_1\varphi_2}{V_1V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{12}\rho_{12} r^2 dr + \right. \\ \left. + \frac{\varphi_1^2 - \varphi_1}{V_1^2} \int_0^\infty \varepsilon_{11}\rho_1 r^2 dr + \frac{\varphi_2^2 - \varphi_2}{V_2^2} \int_0^\infty \varepsilon_{22}\rho_2 r^2 dr \right]. \end{aligned}$$

Принимаем $\rho_{11} = \rho_1$ и $\rho_{22} = \rho_2$, а также вставляем

$$\varphi_1^2 - \varphi_1 = \varphi_1 (\varphi_1 - 1) = -\varphi_1\varphi_2,$$

$$\varphi_2^2 - \varphi_2 = \varphi_2 (\varphi_2 - 1) = -\varphi_2\varphi_1.$$

В оставшихся членах суммы можно выделить общий множитель $\varphi_1\varphi_2$. Получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{см}} = 2\pi N_0^2 V_x \varphi_1\varphi_2 \left(\frac{2}{V_1V_2} \int_0^\infty \varepsilon_{12}\rho_{12} r^2 dr - \right. \\ \left. - \frac{1}{V_1^2} \int_0^\infty \varepsilon_{11}\rho_1 r^2 dr - \frac{1}{V_2^2} \int_0^\infty \varepsilon_{22}\rho_2 r^2 dr \right). \quad (\text{III}, 4) \end{aligned}$$

Дальнейшее продвижение в задаче вычисления энергии смешения (энергии образования раствора из компонентов) требует знания зависимости взаимной энергии пары молекул от природы этих молекул. Эта основная задача молекулярной физики разрешается в принципе с помощью уравнения состояния для раствора, т. е. задачи, не имеющей общего решения в алгебраической форме.

Для смесей однотипных компонентов, молекулы которых имеют шаровую симметрию, можно использовать опытное обобщение, касающееся функции распределения молекул (атомов). Эта функция (зависимость относительной частоты данного расстояния между двумя молекулами от расстояния) имеет вид периодической кривой с быстро уменьшающимися по высоте максимумами и минимумами. Первый максимум этой кривой отражает среднее расстояние между ближайшими молекулами, второй максимум—расстояние между центральной молекулой и молекулами второго слоя (по отношению к центральной) и так далее.

Если расстояние r между молекулами одного сорта разделить на расстояние до первого максимума в кривой функции распределения для молекул данного сорта, то расстояния между молекулами для разных жидкостей выразятся в единицах, характерных для размеров молекул данной жидкости, и, как это видно на рис. 15, совпадают для различных жидкостей.

Таким образом, необходимо в уравнениях межмолекулярной энергии расстояния r для разных жидкостей выражать в долях от $r_{\text{макс}}$, различных для разных жидкостей, и тогда $\rho\left(\frac{r}{r_{\text{макс}}}\right)$ для двух чистых компонентов можно принять совпадающими,

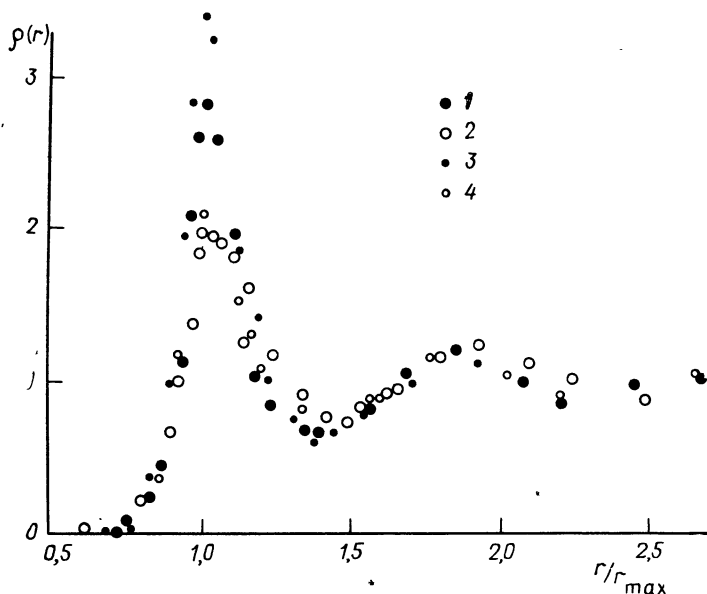


Рис. 15. Сравнение функций распределения для металлов при температуре, °C:
1 — Hg 20; 2 — Na 100; 3 — Ga 45; 4 — K 70

а интегралы этих функций от 0 до ∞ —равными. Для расстояния 1—2 можно принять за единицу измерения $\frac{1}{2}(r_{1,\text{макс}} + r_{2,\text{макс}})$.

Основной задачей, как уже было сказано выше, является нахождение функции $\varepsilon_{ii}(r)$ и, особенно, функции $\varepsilon_{12}(r)$ для различных молекул.

Широко распространено вслед за Ван-дер-Ваальсом представление функции ε_{ii} суммой потенциалов притяжения и отталкивания:

$$\varepsilon_{11} = -\frac{k_{11}}{r^6} + \frac{m_{11}}{r^n}. \quad (\text{III}, 5)$$

Здесь в потенциале отталкивания $n > 6$ и обычно подбирается из величин сжимаемости.

Методы квантовой механики приводят к выражению для энергии отталкивания в виде показательной функции r . При не слишком низких температурах и не слишком высоких давлениях силы отталкивания существенно меньше сил притяжения, и последние уравниваются в основном термическим отталкиванием. Поэтому в приближенных рассмотрениях обычно членом для сил отталкивания пренебрегают:

$$\varepsilon_{11} = -\frac{k_{11}}{r^6}, \quad \varepsilon_{22} = -\frac{k_{22}}{r^6}, \quad \varepsilon_{12} = -\frac{k_{12}}{r^6}. \quad (\text{III}, 5a)$$

Уравнения (III, 5a) отражают на молекулярном уровне то же представление о межмолекулярном взаимодействии, которое в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса для индивидуального вещества

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{III}, 6)$$

выражено членом a/V^2 .

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть написано и для смеси веществ, например для бинарного раствора состава x . Тогда «константы» уравнения (III, 6) превратятся в функции состава раствора. Ван-дер-Ваальс предложил для этих функций следующий вид.

Для «константы» отталкивания

$$b = b_1(1 - x) + b_2x$$

или

$$b = b_{11}(1 - x)^2 + 2b_{12}(1 - x)x + b_{22}x^2 \quad (\text{III}, 6a)$$

и для «константы» притяжения

$$a = a_{11}(1 - x)^2 + 2a_{12}(1 - x)x + a_{22}x^2.$$

Основная задача молекулярной теории растворов состоит в нахождении связи между функцией a_{12} , с одной стороны, и функциями a_{11} и a_{22} , с другой стороны (или в решении аналогичной задачи в других терминах). Эта задача может решаться на базе уравнений (III, 5a) установлением связи между коэффициентами k_{11} , k_{22} и k_{12} , которые пропорциональны величинам a_{11} , a_{22} и a_{12} , если уравнение Ван-дер-Ваальса записано для жидкого раствора, и имеют тот же физический смысл.

Лондон еще в 1932 г. предложил приближенное квантовое выражение

$$k_i = -\frac{3\alpha_i^2 I_i}{4},$$

связывающий коэффициент притяжения Ван-дер-Ваальса κ с поляризуемостью молекулы α_i и ее потенциалом ионизации I_i . Для коэффициента κ_{12} получаем, по Лондону:

$$\kappa_{12} = - \frac{3\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} = \kappa_1^{1/2} \kappa_2^{1/2} \frac{2I_1^{1/2} I_2^{1/2}}{I_1 + I_2}.$$

При $I_1 = I_2$, $\frac{2I_1^{1/2} I_2^{1/2}}{I_1 + I_2} = 1$; при небольших различиях между I_1 и I_2 эта дробь близка к 1. Тогда

$$\kappa_{12} = \kappa_1^{1/2} \kappa_2^{1/2}, \quad (\text{III}, 7)$$

т. е. коэффициент притяжения разнородных молекул есть среднее геометрическое из коэффициентов притяжения однородных молекул двух компонентов.

Выражение (III, 7) давно широко использовалось как разумное предположение. Оно было предложено Д. Бертло (1899), Б. Б. Голицыным и другими применительно к константе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

Возвращаемся к уравнению (III, 4). Используем приведенное уравнение для зависимости $\varepsilon_{ii}(r)$ (III, 5) и уравнение Бертло — Голицына (III, 7) для решения (III, 4). Полагая $r/r_{\text{макс}} = y$, получаем

$$\rho_1 = f(y) = f\left(\frac{r}{r_{\text{макс}}}\right), \quad dr = r_{\text{макс}} dy, \quad \frac{k}{r^6} = \frac{k}{r_{\text{макс}}^6 y^6}.$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varepsilon(r) \rho(r) r^2 dr &= \int_0^\infty \frac{k \cdot f(y) r_{\text{макс}}^2 y^2 r_{\text{макс}} dy}{r_{\text{макс}}^6 y^6} = \\ &= \frac{k}{r_{\text{макс}}^3} \int_0^\infty \frac{f(y) dy}{y^4} = \frac{k}{r_{\text{макс}}^3} A. \end{aligned}$$

Определенный интеграл функции от y в пределах от 0 до ∞ равен постоянной величине A , не зависящей от $r_{\text{макс}}$. В уравнении (III, 4) подставляем значения ε_{ij} с учетом (III, 5а) и (III, 7) и выносим численно одинаковый множитель A за скобку. Получаем

$$\Delta E_{\text{см}} = -2\pi N_0^2 V_x \Phi_1 \Phi_2 A \left[\frac{2\kappa_{12}}{V_1 V_2 (r_1 + r_2)^3} - \frac{\kappa_1}{V_1^2 (2r_1)^3} - \frac{\kappa_2}{V_2^2 (2r_2)^3} \right]. \quad (\text{III}, 8)$$

Имея в виду приближенный характер решения, которое мы ищем, положим $(r_1 + r_2)^3 = 8r_1^{3/2} r_2^{3/2}$. (При $r_1 = r_2$ это равенство точно. При $r_1 = 2r_2$ это равенство превращается в $27 > 22,7$, при $r_1 = 1,5r_2$ вместо равенства получаем $15,6 > 14,67$.)

Для чистых компонентов (жидких) получим

$$E_1^0 = \frac{2\pi N_0^2 k_1}{V_1 \cdot 8r_{1,\text{макс}}^3} \cdot A, \quad E_2^0 = \frac{2\pi N_0^2 k_2}{V_2 \cdot 8r_{2,\text{макс}}^3} \cdot A. \quad (\text{III}, 9)$$

Сопоставляя (III, 8) и (III, 9), находим

$$Q_x = \Delta E_{\text{см}} = V_x \Phi_1 \Phi_2 \left[\left(\frac{E_1^0}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2^0}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (\text{III}, 10)$$

Это и есть уравнение Скэтчарда—Гилдебранда для регулярных растворов. Надо знать величины E_1^0 и E_2^0 — молекулярные энергии чистых жидких компонентов, т. е. энергии испарения моля жидкостей в вакууме, а также V_1 и V_2 — молярные объемы этих жидкостей. Этих данных достаточно, чтобы вычислить теплоты образования регулярных растворов по (III, 10) и, следовательно, все остальные основные термодинамические свойства этих растворов как функции состава. Отмечаем, что зависимость Q_x от состава выражается симметричной формулой от объемно-молярных долей Φ_1 и Φ_2 . При достаточной близости молярных объемов компонентов V_1 и V_2 молярно-объемные доли Φ_1 и Φ_2 могут быть заменены молярными долями x_1 и x_2 .

Важную роль в определении термодинамических свойств регулярных растворов имеют величины E_i^0/V_i компонентов. При их равенстве для двух компонентов квадратная скобка в (III, 10) превращается в нуль, нулю равна теплота смешения и растворы являются идеальными. Дробь E_i^0/V_i может быть рассматриваема как молекулярная энергия жидкости, т. е. энергия испарения ее в вакууме на единицу объема («кохезионная» энергия).

При равенстве этих энергий для двух жидкостей они образуют идеальные растворы. Разность этих величин компонентов раствора определяет отклонение от идеальности получаемого из этих жидкостей раствора (в рамках класса регулярных растворов).

Формальный аппарат регулярных растворов оказывается практически наиболее полезным для полуколичественного рассмотрения растворимости неполярных органических веществ (твердых) в органических же неполярных жидкостях. Поэтому величина $\left(\frac{E_i}{V_i} \right)^{1/2}$ была названа Гилдебрандом «коэффициентом растворимости» δ_i , или «параметром растворимости».

В дальнейшем количественная концепция регулярных растворов будет использована при рассмотрении закономерностей растворимости и расслаивания.

Характеризуя учение о регулярных растворах, необходимо вспомнить многие упрощения, введенные в основную термодинамическую модель регулярных растворов, а также ряд математических приближений, использованных при выводе (III, 10). Следует признать это учение лишь приближенной трактовкой

растворов компонентов, молекулы которых малополярны, имеют молекулярное поле шаровой симметрии, смешиваются с незначительным изменением объема. В этих границах можно ожидать согласование расчетов по уравнению Скэтчарда—Гилдебранда с опытом в пределах 10—20%.

Уже было упомянуто при ознакомлении с термодинамическим определением регулярных растворов содержащееся в этом определении противоречие, а именно допущение идеальной энтропии смешения компонентов при неравенстве нулю теплоты смешения. Строго говоря, такое положение невозможно, так как при $Q \geq 0$ должно иметь место преобладание тех молекулярных сочетаний (AA , BB , AB , ...), которые имеют большую энергию образования. Таким образом, полный хаос в распределении молекул A и B по объему раствора не может иметь места.

Физическое изменение объема при образовании раствора также должно сказываться на термодинамических свойствах растворов. Учет неравномерности распределения молекул компонентов при сохранении многих других допущений модели регулярных растворов послужил основой для разработки теорий *строгорегулярных растворов*, к краткому изложению основ которой мы переходим.

СТРОГОРЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Уже указывалось на противоречие в модели регулярных растворов (Гилдебранд), в которой при $Q \geq 0$ энтропия смешения идеальна. В модели строгорегулярных растворов последнее допущение не делается. Основные положения этой модели следующие:

1. Принимается квазикристаллическая структура чистых жидких компонентов и раствора (ближний порядок) с одним и тем же координационным числом z .

2. Взаимодействие учитывается только между соседними молекулами.

3. Потенциальная энергия разбивается на «конфигурационную» (все молекулы находятся в узлах решетки) и «акустическую», т. е. энергию колебаний молекул около центра равновесия. Эта последняя энергия предполагается независимой от распределения молекул, т. е. молекулы имеют одну и ту же колебательную энергию в чистой жидкости и в растворе.

4. Объемы молекул компонентов близки. Используется потенциальная энергия обмена двух молекул различных жидкостей местами (молекула каждой жидкости удаляется из собственной чистой жидкости и вводится в другую чистую жидкость). При таком обмене рвутся z связей 1—1 с энергией E_{11} и z связей 2—2 с энергией E_{22} . Образуется $2z$ связей 1—2 с энергией E_{12} . Суммарная энергия обмена обозначается через -2ω :

$$(E_{11} + E_{22} - 2E_{12}) = -2\omega.$$

Энергия образования одной *связи* 1—2 равна $2\omega/z$. Чем больше величина энергии обмена ω , тем меньше пар 1—2 сравнительно со статистической величиной при хаотическом распределении. Энергия ω не зависит от конфигурации.

Статистические соображения приводят к следующему выражению для числа $[X]$ пар 1—2 в коллективе молекул двух сортов, где числа молекул каждого сорта N_1 и N_2 :

$$[X]^2 = [N_1 - X][N_2 - X] e^{-2\omega/zkT}. \quad (\text{III}, 11)$$

Это уравнение называется *квазихимическим уравнением*, так как формально сходно с уравнением химического равновесия.

$$\text{При } \omega = 0 \quad X = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}.$$

Для химического потенциала первого компонента получаем

$$\Delta\mu_1 = RT \ln x + \frac{RTz}{2} \ln \frac{N_1 - X}{N_1 - X^*}.$$

Здесь X^* — число пар 1—2 для максимума вероятности при данной величине ω .

Математическое развитие «строгорегулярной теории» приводит к сложным формулам. Уравнение для ΔG смешения при разложении по степеням от $2\omega/zRT$ приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta G_x = & RT[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] + x(1-x) N_0 \omega - \\ & - \frac{1}{2} zRT \left\{ \frac{x^2(1-x)^2}{2!} \left(\frac{2\omega}{zkT} \right)^2 + \frac{x^2(1-x)^2(1-2x)^2}{3!} \left(\frac{2\omega}{zkT} \right)^3 + \right. \\ & \left. + \frac{x^2(1-x)^2}{4!} (1-12x+42x^2-60x^3+30x^4) \left(\frac{2\omega}{zkT} \right)^4 + \dots \right\}. \quad (\text{III}, 12) \end{aligned}$$

Это — так называемое уравнение «первого приближения».

Из уравнений первого приближения теории можно получить еще более грубое *нулевое* приближение. Соответствующее уравнение для ΔG_x получается из (III, 12) при сохранении только первого члена разложения в ряд, т. е. члена с ω/zkT , затем принимают $z=\infty$. Получаем

$$\Delta G_x = RT[(1-x) \ln(1-x) - x \ln x] + x(1-x) N_0 \omega, \quad (\text{III}, 13)$$

отсюда

$$\Delta U = \Delta E_{\text{см}} = x(1-x) N_0 \left(\omega - T \frac{\partial \omega}{\partial T} \right). \quad (\text{III}, 14)$$

Эта формула согласуется с теорией регулярных растворов. В уравнениях нулевого приближения не учитывается влияние отклонений от хаотического распределения.

По теории строгорегулярных растворов наибольшее отклонение от хаотического распределения имеется при критической температуре растворения и $x=0,5$, где отклонения становятся так

велики, что раствор становится (микро)гетерогенным. Имеется тесная связь между критической температурой растворения и координационным числом z . В уравнении (III, 12) первые два члена фигурной скобки составляют при $z=4$ 17% от члена $(1-x)xN_0\omega$, а при $z=12$ всего $\approx 4,6\%$.

Теория строгорегулярных растворов показывает, что влияние объемного фактора ΔV_x на ΔG_x уступает роли отклонений от хаотического распределения. Наоборот, энтропия и энтальпия смешения испытывают большее влияние объемного эффекта, чем влияние эффекта упорядочения. Роль объемного эффекта для ΔG_x уменьшается вследствие значительной компенсации изменений ΔH_x и ΔS_x под влиянием объемного фактора. Нулевое приближение дает для энтальпии смешения выражение

$$\Delta H_x = N_0(1-x)x\left(\omega - T\frac{\partial\omega}{\partial T}\right), \quad (\text{III}, 15)$$

т. е. надо знать зависимость энергии обмена от температуры. Величины ω и $\frac{\partial\omega}{\partial T}$ не вычисляются в теории строгорегулярных растворов и остаются эмпирическими параметрами.

Теория Скэтчарда—Гилдебранда связывает энергию смешения с разностью параметров растворимости Гилдебранда

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_{\text{исп}}}{V}\right)^{1/2}.$$

В табл. 5 сравниваются экспериментальные величины для растворов $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_6$ с вычисленными по уравнению

$$\Delta G_x^{\text{изб}} = N_0x(1-x)\omega.$$

Таблица 5

Экспериментальные значения ΔG_x и вычисленные по уравнению $\Delta G_x^{\text{изб}} = N_0(1-x)x\omega$ для растворов $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_6$ кал/моль

$t, ^\circ\text{C}$	30		40		50		60		70	
$N_0\omega$, кал/моль	77,8		76,3		74,8		73,8		71,8	
x	ΔG_x		ΔG_x		ΔG_x		ΔG_x		ΔG_x	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
0,14	—	—	9,11	9,18	—	—	—	—	8,86	8,79
0,24	—	—	13,85	13,83	—	—	—	—	13,13	13,07
0,35	—	—	17,78	17,85	—	—	—	—	16,98	16,90
0,49	19,46	19,44	19,06	19,07	18,74	18,79	18,35	18,33	17,63	17,94
0,50	—	—	18,99	19,07	—	—	—	—	—	—
0,62	—	—	17,82	17,97	—	—	—	—	16,76	16,87
0,76	—	—	13,86	13,98	—	—	—	—	12,93	13,01
0,87	—	—	8,06	8,53	—	—	—	—	7,80	7,85

На основании экспериментальных величин в интервале температур для раствора с одним значением x и при одной температуре в широком интервале концентраций могут быть рассчитаны параметры ω и $\frac{\partial \omega}{\partial T}$ и термодинамические свойства растворов $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_6$ в широком интервале концентраций и температур в хорошем согласии с опытом.

СУБРЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

В связи с тем что модель регулярных растворов, как мы видели, очень приближенная и в большом числе случаев приводит к результатам, плохо согласующимся с опытом, делались и делаются попытки ее улучшения.

Одним из путей приближения модели регулярных растворов к сложной действительности является учет зависимости энергии взаимодействия компонентов раствора от его состава. Простейшим и чисто эмпирическим шагом в этом направлении является допущение линейной зависимости энергии взаимодействия компонентов от состава. Тогда в упрощенном уравнении Скэтчарда—Гилдебранда (или, что то же, в уравнении Бо—Бирона (II, 10)) постоянный множитель перед произведением $x(1-x)$ можно заменить линейной функцией состава бинарного раствора

$$A = A_1(1-x) + A_2x,$$

отсюда получим

$$\Delta H_x = [A_1(1-x) + A_2x]x(1-x) = A_1(1-x)^2x + A_2(1-x)x^2. \quad (\text{III}, 16)$$

Уравнение (III, 16) определяет формально класс *субрегулярных* растворов¹, который может охватить группу объектов, несколько более широкую, чем собственно регулярные растворы.

Харди (1953) приложил модель субрегулярных растворов к рассмотрению некоторых бинарных металлических и солевых систем. Исследуя с этой точки зрения распад жидких или твердых растворов на две фазы, он получил для спинодали

$$RT = 2(1-x)^2x(2A_1 - A_2) + 2(1-x)x^2(2A_2 - A_1) \quad (\text{III}, 17)$$

и для критической точки расслаивания

$$A_1 = \frac{RT_{\text{кр}}}{6(1-x_{\text{кр}})^2x_{\text{кр}}^2} [-9(1-x_{\text{кр}})^2 + 10(1-x_{\text{кр}}) - 2],$$

$$A_2 = \frac{RT_{\text{кр}}}{6(1-x_{\text{кр}})^2x_{\text{кр}}^2} (-9x_{\text{кр}}^2 + 10x_{\text{кр}} - 2), \quad (\text{III}, 18)$$

где $T_{\text{кр}}$ и $x_{\text{кр}}$ — координаты критической точки.

¹ Hardy H. K. A «Sub — Regular» Solution model and its Application to some Binary Alloy Systems. — «Acta Metallurgica», 1953, 1, 201.

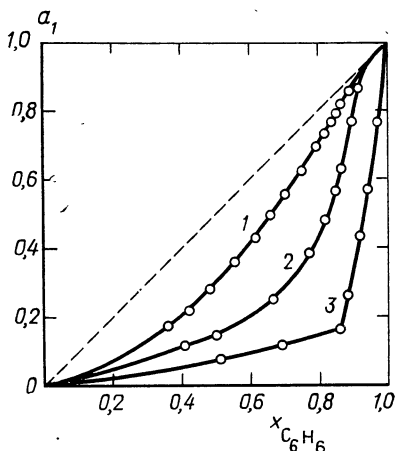
При $x_{кр} = 0,5$ уравнения (III, 18) сводятся к аналогичным уравнениям для регулярных растворов (см. гл. V).

Уравнения субрегулярных растворов описывают ассимметричные кривые зависимости термодинамических функций от состава (в общем случае $A_1 \neq A_2$) и удовлетворительно соблюдаются, в частности, для систем Ag—Cu, Ag—Pt, Al—Zn, NaCl—KCl и др. В то же время сплавы переходных металлов, как правило, не подчиняются закономерностям субрегулярных растворов.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ. АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Особыми, интересными для теории растворов, являются растворы высокополимеров. Во многих случаях молекулы растворенного полимера представляют собой длинные цепи подобных сегментов; полимер растворен в низкомолекулярной жидкости, молекулы которой по своей химической природе и межмолекулярному взаимодействию близки к сегментам полимера. Энергетическое взаимодействие между молекулами различных компонентов в таком растворе близко к таковому между подобными молекулами, теплота смешения мала и может для многих растворов приближаться к нулю. Растворы с теплотами смешения, равными нулю, называются *атермальными* (атермическими). Это определение является термодинамическим и не обязательно связано с растворами полимеров. Атермальные растворы ($\Delta H_x = 0$)—это класс растворов, в термодинамическом поведении противоположных регулярным растворам, у которых $\Delta S_x^{изб} = 0$.

Рис. 16. Активность бензола в бензольных растворах силиконов различной молекулярной массы при $t = 25^\circ\text{C}$:
1 — 1140; 2 — 3850; 3 — 15 700



Термодинамические свойства атермальных растворов определяются изменением энтропии при смешении $\Delta S_x^{изб} \neq 0$, эта величина положительна и во многих случаях очень велика, что соответствует большим отрицательным отклонениям от идеальности.

На рис. 16 изображены изотермы активности бензола, $a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$

в бензольных растворах силиконов $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ разной молекулярной массы M_2 (степени полимеризации $P = 13-180$). С ростом M_2 кривая активности C_6H_6 приближается к осям

графика и при больших величинах M_2 и P практически совпадает с осями; $a_1 \cong 0$.

Молекулярная теория атермальных растворов основана на решеточной модели раствора, в которой отдельные узлы решетки заняты молекулами растворителя (мономера) или сегментами

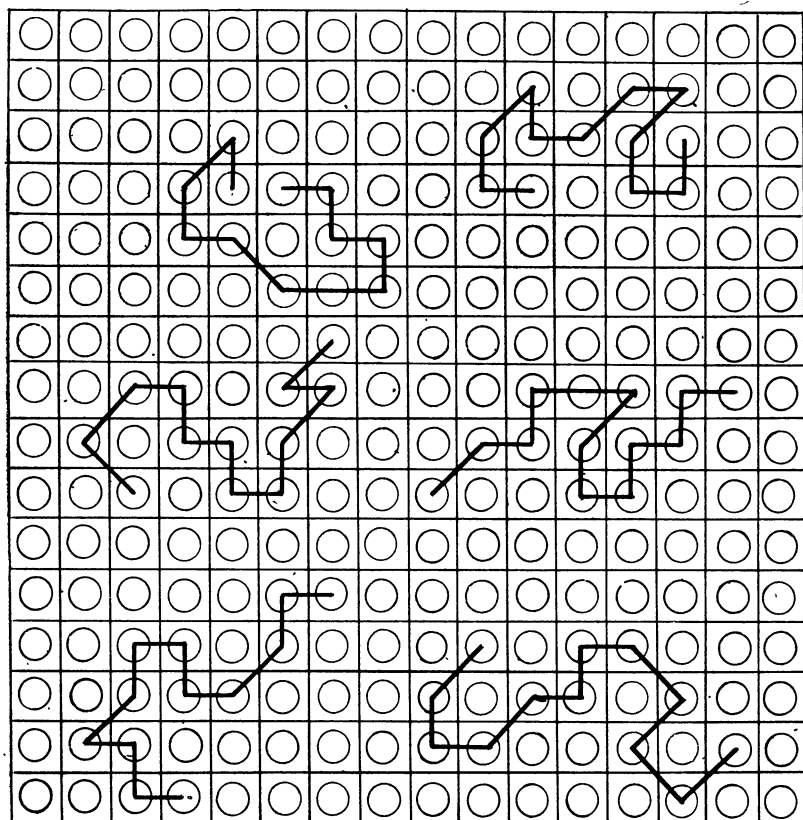


Рис. 17. Схема размещения сегментов молекулы полимера в узлах решетки раствора

полимера, молекулы которого являются длинными цепями и обладают *гибкостью*.

На рис. 17 изображены гибкие цепи, сравнительно короткие, размещенные по узлам решетки. Модель гибких цепей в решетке растворителя неприменима к растворам многочисленных высокополимерных веществ, молекулы которых нелинейны (а, например, глобулярны).

Основным в теории, основанной на модели гибких цепей, является подсчет числа различных положений этих цепей, который приводит к большим величинам конфигурационной суммы и, далее, к большим значениям энтропии смешения.

Рассмотрим первые этапы подсчета конфигурационной суммы в общем случае смеси двух полимеров. Молекулы двух полимеров занимают r_1 и r_2 узлов решетки раствора. Общее число узлов $N_s = N_1 r_1 + N_2 r_2$. Молярно-объемные доли компонентов равны

$$1 - \varphi_2 = \varphi_1 = \frac{r_1 N_1}{r_1 N_1 + r_2 N_2} \quad \text{и} \quad \varphi_2 = \frac{r_2 N_2}{r_1 N_1 + r_2 N_2}.$$

Координационное число сегментов равно z . Число способов размещения молекулы в решетке, если один из сегментов молекулы фиксирован в определенном узле решетки, равно ρ .

Для мономера $\rho = 1$. Для димера $\rho = z$. Для тримера: 1) в жесткой линейной цепи $\rho = z$; 2) в жесткой нелинейной цепи тримера $\rho = zz'$, где z' — число размещений сегмента C при фиксированных A и B . z' зависит от типа решетки и от угла $A B C$. Для гибкой линейной цепи тримера $\rho = z(z-1)$. Число возможных вариантов для r -мера с $r > 3$ быстро растет с ростом r для гибкой линейной молекулы. Максимально возможное значение ρ для вполне гибкой молекулы полимера

$$\rho = z(z-1)^{r-2}.$$

Это число включает физически невозможные конфигурации в форме кольца и многих колец.

Вводится еще один параметр q . Число контактов молекулы r -мера с соседними молекулами (в том числе и с себе подобными) определяется равным zq . Для неразветвленной цепочечной молекулы r -мера

$$zq = (r-2)(z-2) + 2(z-1) = rz - 2(r-1). \quad (\text{III}, 19)$$

Разветвленные r -меры имеют то же число контактов. Для циклических r -меров связь q с z и r иная; r -мерные молекулы взаимно мешают друг другу в чистой жидкости (уменьшают число q), относительно меньше они мешают друг другу в разбавленном растворе. Пренебрегая этим и считая, что относительная частота замещения любого случайно выбранного узла решетки сегментом любого компонента (мономера и r -мера) пропорциональна числу сегментов, получаем для «объемных» долей (долей от общего числа узлов) в растворе r -мера в мономере:

$$1 - \varphi = \frac{N_1}{N_1 + rN_r}, \quad \varphi = \frac{rN_r}{N_1 + rN_r}.$$

Для второго, соседнего узла, сочетание 1—1 имеет вероятность

$$\frac{N_1}{N_1 + rN_r} \cdot \frac{N_1}{N_1 + qN_r}$$

и сочетание 1— r

$$\frac{N_1}{N_1 + rN_r} \cdot \frac{qN_r}{N_1 + qN_r}.$$

Развивая комбинаторику сегментов полимера и мономера в узлах решетки, можно построить конфигурационные суммы и найти термодинамические функции раствора r -мера в мономере. Для коэффициентов активности мономера γ_1 и r -мера γ_2 получаем (стандартные состояния — чистые жидкости)

$$\gamma_1 = \frac{N_1 + N_r}{N_1 + rN_r} \left(\frac{N_1 + rN_r}{N_1 + qN_r} \right)^{\frac{r-1}{r-q}} = \frac{N_1 + N_r}{N_1 + rN_r} \left(\frac{N_1 + rN_r}{N_1 + qN_r} \right)^{\frac{z}{2}},$$

$$\gamma_2 = \frac{N_1 + N_r}{\frac{N_1}{r} + Nr} \left(\frac{\frac{N_1}{r} + Nr}{\frac{N_1}{q} + Nr} \right)^{\frac{1}{2} zq}.$$

Отсюда находятся химические потенциалы

$$\Delta\mu_i^{us6} = RT \ln \gamma_i.$$

Для растворов компонентов, сильно отличающихся по размерам молекул, используется приближение Флори, основанное на формальном допущении $z \rightarrow \infty$. При этом из (III, 19) следует

$$\frac{r-q}{r} \rightarrow 0, \quad q \rightarrow r,$$

и выражение для ΔG_x атермальных растворов приобретает вид

$$\frac{\Delta G_x}{RT} = -\frac{\Delta S_x}{R} = x \ln \varphi + (1-x) \ln (1-\varphi).$$

Из этого выражения, дифференцируя по n_1 и n_2 , можно получить уравнения для химических потенциалов мономера и r -мера.

Атермальность растворов часто в конкретных случаях не строго соблюдается. Наличный тепловой эффект смешения, небольшой по величине, может быть учтен на основе теории регулярных растворов и уравнение Флори для коэффициента активности растворителя приобретает следующий вид:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{1-x} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 + \delta \varphi_2^2, \quad (\text{III}, 20)$$

где δ — «параметр растворимости», приспособленный к требованиям теории строгорегулярных растворов.

Таким образом, слегка неатермальные растворы рассматриваются как отклоняющиеся от атермальных так же, как регулярные растворы отклоняются от идеальных.

Сами же строго атермальные растворы при значительном или большом различии в молекулярных объемах (в величине молекул компонентов) и при практическом допущении хаоса в объемном распределении молекул сильно отличаются от «обычных» идеальных растворов. Для высокополимеров мы наблюдаем большие отрицательные отклонения от идеальности. Различия в объемах компонентов в 2—4 раза уже вызывают существенные отрицательные отклонения в растворах, формально близких к идеальным.

Таблица 6

Значения $-\lg \gamma_1$ в атермальных растворах ди-, три- и тетрамеров в мономере

x	Димеры		Тримеры		Тетрамеры	
	z = 6	z = ∞	z = 6	z = ∞	z = 6	z = ∞
0,01	0,00002	0,00002	0,00006	0,00008	0,00013	0,00019
0,1	0,00130	0,00191	0,00472	0,00680	0,00966	0,01372
0,3	0,00966	0,01372	0,03015	0,04126	0,05485	0,07304
0,5	0,02264	0,03133	0,06349	0,08388	0,10721	0,13736
0,7	0,03810	0,05162	0,09850	0,02687	0,15791	0,19716
0,9	0,05485	0,07304	0,13296	0,16797	0,20507	0,25128
0,99	0,06262	0,08280	0,14804	0,18566	0,22507	0,27389

В табл. 6 даны величины $-\lg \gamma_1$ в атермальных растворах ди-, три- и тетрамеров в мономере, рассчитанные по теории атермальных растворов с различными предположениями о величине координационного числа.

Рассмотрение роли различия в размерах молекул компонентов в общих рамках теории атермальных растворов показывает существенное влияние даже небольших различий в объемах молекул на отклонение растворов от идеальных (при сохранении атермальности).

Наличие даже небольших теплот смешения (различие энергетических взаимодействий пар молекул 1—1, 2—2 и 1—2; поправочный член в формуле Флори) нарушает хаотичность распределения молекул и при нестрогом рассмотрении (уже вне связи с уравнением Флори) приводит к уравнениям для активностей, где играет роль «энергия обмена» ω и ее температурный коэффициент.

Даже при небольших значениях ω возможны положительные отклонения свойств раствора, которые могут компенсировать, а иногда и превысить отрицательные отклонения, присущие чисто атермальным растворам.

Так, в растворах бензол — дифенилметан и бензол — дибензил, где грубо можно использовать $r=2$, согласие с опытом (ус. н.)

достигается при использовании энергии обмена $N_0\omega=63$ и 70,6 кал/моль соответственно.

На рис. 18 видно, что расчет по уравнениям для атермальных растворов с учетом действия межмолекулярных сил приводит к хорошему результату (частичная компенсация действия двух влияний). Здесь роль различия в объемах для атермальных растворов и роль различия во взаимных энергиях для поправки на неатермальность конкурируют.

Решеточную теорию растворов молекул различных объемов следует считать грубым приближением к действительности, а модель — несовершенной. Методы расчета также нестроги. Все же эта теория полезна для первой ориентировки в сложном случае растворов компонентов со значительными различиями в объемах молекул и различиями в межмолекулярных энергиях.

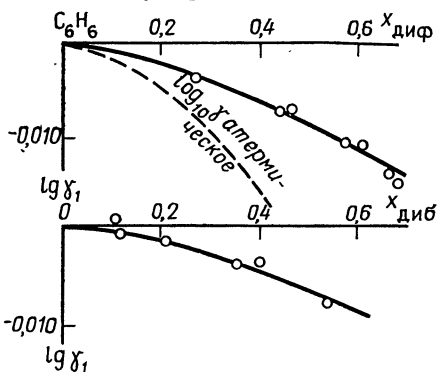


Рис. 18. Теоретические (линии) и экспериментальные (кружки) значения коэффициента активности бензола в растворах бензол (1) — дифенилметан и бензол (1) — дибензил

ЗНАЧЕНИЕ ОБЪЕМНОГО ФАКТОРА ПРИ СМЕШЕНИИ

Основы теории регулярных и строгорегулярных растворов, а также теории атермальных растворов строятся в предположении отсутствия изменения объема при образовании раствора. Роль объемного фактора обычно признается незначительной. Попытка оценить связь изменения объема с термодинамическими свойствами раствора была сделана Скэтчардом в 1937 г. в применении к регулярным растворам.

Проведем образование регулярного раствора при постоянном объеме и начальном давлении P_0 , для чего в процессе смешения компонентов увеличиваем давление до P так, чтобы объем оставался постоянным и равным V_0 . Если теперь изменить давление от P до P_0 , то объем раствора изменится и станет равным $V_0 + \Delta V$, а энтропия изменится на $\Delta S_p - \Delta S_v$, где ΔS — изменение энтропии при образовании раствора из компонентов. Поскольку в теории регулярных растворов пренебрегают изменением объема при смешении, считая $\Delta S_p = \Delta S_v$, мы оценим вносимую при этом неточность, если рассчитаем $\Delta S_p - \Delta S_v$.

Итак, нам следует рассчитать изменение энтропии при изменении объема от V_0 до $V_0 + \Delta V$.

Согласно уравнению Максвелла,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Изменение давления, препятствующее изменению объема от V_0 до $V_0 + \Delta V$ в процессе образования раствора (согласно указанной выше искусственной процедуре смешения при постоянном объеме) выразим через коэффициент изотермического сжатия:

$$\beta \equiv - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{1}{V}, \quad (\text{III}, 21)$$

отметим, что здесь β определяется по отношению к «текущему» изменяющемуся объему системы при данном текущем давлении, а не по отношению к некоторому стандартному объему при стандартном давлении, как это делается для величин β в справочных таблицах.

Из (III, 21) получаем

$$dP = - \frac{1}{\beta} \frac{dV}{V}. \quad (\text{III}, 22)$$

Интегрируем (III, 22), считая β независимым от давления:

$$P' - P_0 = - \frac{1}{\beta} \ln V \Big|_{V_0 + \Delta V}^{V_0} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V_0}.$$

При промежуточных значениях объема и давления полагаем, что $V_0 < V < V_0 + \Delta V$ и $P_0 < P < P'$ и $P = P_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V}$.

Дифференцируем это выражение по температуре, считая постоянными пределы интегрирования по объему (V_0 и $V_0 + \Delta V$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial P_0}{\partial T}\right)_V + \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V} \left(\frac{\partial \frac{1}{\beta}}{\partial T}\right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial P_0}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T}\right)_V \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V}. \end{aligned} \quad (\text{III}, 23)$$

Заменим $\left(\frac{\partial P_0}{\partial T}\right)_V$ на $\frac{\alpha_0}{\beta_0}$, где $\alpha_0 = (1-x)\alpha_{0,1} + x\alpha_{0,2}$ и $\beta_0 = (1-x)\beta_{0,1} + x\beta_{0,2}$; $\alpha_{0,i}$ — коэффициент термического расширения компонента i ; $\beta_{0,i}$ — сжимаемость компонента i .

Теперь подставим (III, 23) в уравнение Максвелла и проинтегрируем его от ΔS_v до ΔS_p (и от V_0 до $V_0 + \Delta V$) для нахождения дополнительного изменения энтропии, связанного с изменением энтропии при изохорном образовании регулярного раствора:

$$\Delta S_p - \Delta S_v = \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_V dV - \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V} dV = \\
&= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} \ln (V_0 + \Delta V) dV + \\
&\quad + \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} \ln V dV = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \\
&- \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \{ \Delta V \ln (V_0 + \Delta V) - (V_0 + \Delta V) \ln (V_0 + \Delta V) + \\
&\quad + V_0 \ln V_0 + V_0 + \Delta V - V_0 \} = \\
&= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \left(-V_0 \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} + \Delta V \right) = \\
&= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V + \frac{1}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V V_0 \left(\ln \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} - \frac{\Delta V}{V_0} \right). \quad (\text{III}, 24)
\end{aligned}$$

Используя разложение в ряд вида $\ln(1-x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$, запишем

$$\begin{aligned}
&\ln \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} - \frac{\Delta V}{V_0} = \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right) - \frac{\Delta V}{V_0} = \\
&= \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 + \dots - \frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 + \dots \quad (\text{III}, 25)
\end{aligned}$$

Вставим (III, 25) в (III, 24), получаем уравнение (III, 26) для прироста энтропии, связанного с изменением объема при смешении. При этом считается, что прирост энтропии при изменении объема от V_0 до $V_0 + \Delta V$ при смешении и падающем давлении от P до P_0 равен приросту энтропии при том же изменении объема при изобарном смешении. Обрываем ряд (III, 25) на квадратичном члене. Получаем

$$\Delta S_P - \Delta S_V = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \frac{1}{2} \frac{V_0}{\beta T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2. \quad (\text{III}, 26)$$

Вставляем по уравнению Бирона (II, 11)

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \beta A \varphi_1 \varphi_2.$$

Получаем

$$\Delta S_P - \Delta S_V = A \alpha_0 \varphi_1 \varphi_2 V_0 - \frac{1}{2} \frac{A^2 \beta_0}{T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right)_V \varphi_1^2 \varphi_2^2. \quad (\text{III}, 27)$$

Пример. Для растворов $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_{12}$ известны опытные величины ΔV , V_0 , α_0 и β_0 . Используя их для раствора с $\varphi_1=\varphi_2=0,5$, получаем $\Delta S_p - \Delta S_v = 0,046$ кал/моль·град. Опытная величина $\Delta S_p^{\text{изб}} = 0,059$. Таким образом, величина отклонения энтропии раствора от энтропии регулярного раствора равна $0,059 - 0,046 = 0,013$ кал/моль·град.

Оценив изменение энтропии, связанное с объемным эффектом смешения, рассмотрим другие термодинамические функции, связанные с объемным эффектом:

$$\Delta G_p = \Delta F_p + P \Delta V = \Delta F_v = \Delta U_v - T \Delta S^{\text{ид}} - \text{равенство приближенное}$$

$$\Delta V = \frac{\partial}{\partial P_0} (\Delta G)_T = \frac{\partial}{\partial P_0} (\Delta U_v) = \frac{\partial}{\partial P_0} (E_I - E_{II}) - \text{для регулярных р-ров.}$$

Здесь E_I и E_{II} — энергии испарения в вакуум исходных жидких компонентов (при давлении P_0) и раствора (при P):

$$\frac{\partial E_I}{\partial P_0} = \frac{\partial E_I}{\partial V_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial P_0} \right)_T = - \frac{\partial E_I}{\partial V_0} V_0 \beta,$$

$$\frac{\partial E_{II}}{\partial P_0} = \frac{\partial E_{II}}{\partial P} \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_V.$$

Для сжатия суммы компонентов имеем — $\beta_0 V_0 dp_0$, для соответствующего сжатия раствора — $\beta V_0 dp$; приравнявая, получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_V = \frac{\beta_0}{\beta}, \quad \frac{\partial E_{II}}{\partial P_0} = \frac{\partial E_{II}}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\beta_0}{\beta} = - \frac{\partial E_{II}}{\partial V} V \beta_0. \quad (\text{III}, 28)$$

Разность энергий испарения в вакуум при разных давлениях на жидкости равна изменению внутренней энергии при смешении при $V = \text{const}$:

$$\Delta U_v = E_I - E_{II} = \left(- \frac{\partial E_I}{\partial V} + \frac{\partial E_{II}}{\partial V} \right) V = \frac{\partial (E_I - E_{II})}{\partial P_0} \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{\Delta V}{\beta_0}.$$

Мы приходим к очень компактной (можно сказать, выразительной) формуле связи между энергией смешения и объемным эффектом смешения (уравнение Скэтчарда):

$$\Delta V = \Delta U_v \beta_0. \quad (\text{III}, 29)$$

Варианты уравнения Скэтчарда связаны с обобщением выражения межмолекулярной энергии. Так, используя $E = - \frac{a}{V^n}$, где n — эмпирический показатель, Фрэнк (1945) получил $\Delta V = n \beta \Delta U_v$. Для нормальных жидкостей $n \simeq 1$. Используя принцип соответственных состояний, Лонге-Хиггинс (1951) получил аналогичное (III, 29) уравнение.

Для нахождения роли изменения объема в приросте энергии Гиббса при смешении применим снова двухстадийный процесс. Сначала образуем раствор при $V=V_0$ (давление изменится от P_0 до P). Изменение энергии Гиббса при этом равно

$$\Delta G_V = \Delta(F + PV) = \Delta F_V + V_0(P - P_0). \quad (\text{III}, 30)$$

Затем изменим давление от P до P_0 , г. е. приведем полученный раствор к исходному давлению P_0 . Энергия Гиббса на этой стадии изменится на разность между ΔG_P и ΔG_V :

$$\Delta G_P - \Delta G_V = \int_P^{P_0} V dP.$$

Подставив (III, 30), получим

$$\begin{aligned} \Delta G_P &= \Delta F_V + V_0(P - P_0) + \int_{V_0+V}^{V_0} V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) dV = \\ &= \Delta F_V + \frac{V_0}{\beta} \ln \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} - \frac{\Delta V}{\beta}. \end{aligned}$$

Применяя разложение $\ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)$ в ряд и ограничиваясь квадратичным членом, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_P - \Delta F_V &= \frac{V_0}{\beta} \left[\frac{\Delta V}{V_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 \right] - \frac{\Delta V}{\beta} = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{V_0}{\beta} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{III}, 31)$$

Мы получили вклад объемного эффекта смешения в энергию Гиббса образования раствора. Соответствующее выражение для энтальпии смешения имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta H_P - \Delta U_V &= -\frac{1}{2} \frac{V_0}{\beta} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 + \\ &+ T \left[\frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \frac{1}{2\beta T} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right] = \\ &= T \frac{\alpha_0}{\beta_0} \Delta V - \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 \cdot \frac{V_0}{2\beta} \left(1 + \frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln T} \right). \end{aligned} \quad (\text{III}, 32)$$

МОДЕЛЬ «ОКРУЖЕННОГО АТОМА»

Модель «окруженного атома» развита Бонье с сотрудниками (1964—1967) на основе решеточной квазикристаллической модели раствора в применении к металлическим системам. Единичным

элементом, занимающим узел квазирешетки, является здесь «окруженный атом», т. е. центральный атом в силовом поле его ближайших соседей, число которых равно координационному числу z . Это образование может быть заменено комплексной частицей, ионом, вакансией.

Потенциальная энергия взаимодействия данного центрального атома (например, A) с его z соседями зависит от природы центрального атома и от состава его окружения, которое в бинарном растворе атомов A и B может включать $j=z, z-1, z-2, \dots, 2, 1, 0$ атомов B и дополнительное до z количество $i=z-j$ атомов A . Закон взаимодействия центрального атома с окружающими зависит от j и i и гипотетически принимается следующим:

$$E_A^j - E_A^0 = \alpha j (2z - j), \quad E_B^i - E_B^0 = \beta i (2z - i), \quad (\text{III}, 3)$$

где верхний индекс определяет состав окружения, а нижний — сорт центрального атома; α и β — параметры.

Аналогичные выражения для характеристической температуры запишутся так:

$$\ln \frac{\theta_A^j}{\theta_A^0} = \sigma j (2z - j), \quad \ln \frac{\theta_B^i}{\theta_B^0} = \pi i (2z - i), \quad (\text{III}, 34)$$

где σ и π — параметры.

Статистико-термодинамическая обработка модели приводит к следующим выражениям для избыточных парциальных термодинамических функций при бесконечном разбавлении:

$$\Delta \bar{S}_A^{\text{изб}, \infty} = -3R \left(\ln \frac{\theta_A^z}{\theta_A^0} + z \ln \frac{\theta_B^1}{\theta_B^0} \right), \quad (\text{III}, 35)$$

$$\Delta \bar{H}_A^{\infty} = N_0 [E_A^z - E_A^0 + z(E_B^1 - E_B^0)]. \quad (\text{III}, 36)$$

Из экспериментальных значений $\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}, \infty}$ и $\Delta \bar{H}_i^{\infty}$ могут быть найдены параметры α, β, σ и π .

Г. И. Баталин и Е. А. Белобородова (1971)¹ использовали модель «окруженного атома» для расчета термодинамических свойств жидких сплавов германия и алюминия с рядом металлов (Zn, Sn, Ag, In и др.). Получено хорошее согласование с экспериментальными данными, в том числе для знакопеременной кривой $\Delta H_x - x$ в системе Ag—Ge. Параллельно могут быть рассчитаны средние значения чисел атомов обоих сортов в ближайшем окружении от центрального атома в твердых или жидких металлических

¹ См.: Баталин Г. И., Белобородова Е. А. О применимости теории «окруженного атома» к описанию термодинамических свойств жидких алюминиевых сплавов. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 1954.

ких растворах. Сопоставление этих величин с рентгенографическими данными для твердых сплавов (например, Cu—Au) показывает хорошее согласие теории с опытом.

ТЕПЛОТЫ РАЗБАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Современная теория электролитов, начиная от теории Дебая и Гюккеля, является в своей основе электростатической теорией. Молекулярная модель этой теории основана на взаимодействии отдельных ионов по закону Кулона; статистическими методами находится изменение энергии Гиббса при образовании ионной атмосферы и отсюда — выражение для средней активности ионов. Все рассмотрение учитывает взаимодействие ионов с растворителем только через эмпирические величины диэлектрической проницаемости D и ее температурного коэффициента $\frac{dD}{dT}$.

По этой причине электростатическая теория электролитов не дает возможности вычисления теплот растворения соли, а лишь теплоты разбавления, включающие, естественно, уже указанные электрические характеристики раствора. Электростатическая теория электролитов приводит к уравнению для разности парциальных теплот растворения соли в разбавленных растворах:

$$\bar{Q}_2' - \bar{Q}_2 = \bar{H}_2' - \bar{H}_2 = \frac{RT}{8\pi} \left(\frac{V \kappa^3}{1 + a\kappa} - \frac{V' \kappa'^3}{1 + a\kappa'} \right) \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right). \quad (\text{III}, 37)$$

Здесь $\bar{Q}_2'$ и $\bar{Q}_2$ — теплоты растворения моля соли в объемах раствора V' и V с характеристиками κ' и κ соответственно. О κ см. ниже.

Считая один из растворов предельно разбавленным, можно найти парциальную теплоту разбавления на моль соли. Полагая величину κ малой для всех рассматриваемых растворов, пренебрегаем этой величиной в знаменателе для обоих растворов и в числителе — для более разбавленного (предельно разбавленного) раствора. Получаем

$$\bar{Q}_2^\infty - \bar{Q}_2 = \bar{H}_2^\infty - \bar{H}_2 = \frac{RT}{8\pi} V \kappa^3 \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) = A \frac{1}{c} \kappa^3. \quad (\text{III}, 38)$$

A зависит от свойств растворителя.

Величина κ по определению

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi e^2 N_0}{DkT} \sum_i \nu_i z_i^2 \frac{n_2}{V \cdot 1000} = B \frac{n_2}{V} = Bc, \quad (\text{III}, 39)$$

где ν_i — число ионов i -того сорта в «молекуле» электролита; c — объемная концентрация раствора; z_i — заряд i -того иона; e — заряд электрона. Коэффициент B зависит от числа и заряда ионов соли и от свойств растворителя.

Подставляя (III, 39) в (III, 38), получаем

$$\bar{Q}_2^{\infty} - \bar{Q}_2 = AB^{3/2} c^{3/2} \frac{1}{c} = AB^{3/2} c^{1/2} = K' c^{1/2} \simeq Km^{1/2}. \quad (\text{III}, 40)$$

Мы приходим к пропорциональности теплоты разбавления и квадратного корня моляльности.

Для нахождения интегральной теплоты разбавления определим сначала парциальную теплоту разведения растворителя по уравнению Гиббса—Дюгема с числами молей — соли m и растворителя 55,51:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_1^{\infty} - \bar{Q}_1 &= -\frac{1}{55,51} \int_0^m m d(\bar{Q}_2^{\infty} - \bar{Q}_2), \\ d(\bar{Q}_2^{\infty} - \bar{Q}_2) &= \frac{K}{2} m^{-1/2} dm, \\ \bar{Q}_1^{\infty} - \bar{Q}_1 &= -\frac{1}{55,51} \int_0^m \frac{Km^{-1/2} m dm}{2} = \\ &= -\frac{1}{55,51} \frac{K}{2} \int_0^m m^{1/2} dm = -\frac{K}{55,51 \cdot 3} m^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{III}, 41)$$

Интегральная (полная) теплота разбавления до предельного разбавления раствора, содержащего один моль соли и r_1 молей растворителя, равна

$$\begin{aligned} Q_{r_1}^{\infty} &= \frac{55,51}{m} (\bar{Q}_1^{\infty} - \bar{Q}_1) + (\bar{Q}_2^{\infty} - \bar{Q}_2) = -\frac{55,51}{m} \frac{Km^{3/2}}{55,51 \cdot 3} + Km^{1/2} = \\ &= -\frac{1}{3} Km^{1/2} + Km^{1/2} = \frac{2}{3} Km^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{III}, 42)$$

Рассмотрим согласование экспериментальных данных с рассчитанными по уравнениям (III, 41) и (III, 42). Для воды при 18°C: $D=81,15$; $\frac{dD}{dT} = -0,37$. Для одно-одновалентных электролитов $K=-653$ кал/моль. По (III, 40)—(III, 41)

$$\bar{Q}_2^{\infty} - \bar{Q}_2 = -653 m^{1/2}, \quad (\text{III}, 40a)$$

$$\bar{Q}_1^{\infty} - \bar{Q}_1 = -\frac{K}{3 \cdot 55,51} m^{3/2} = 3,93 m^{3/2}. \quad (\text{III}, 41a)$$

На рис. 19 представлены семейства опытных кривых $\bar{Q}_2^\infty - \bar{Q}_2 = f(m^{1/2})$ (а) и $\bar{Q}_1^\infty - \bar{Q}_1 = f(m^{3/2})$ (б) для ряда водных растворов одно-одновалентных электролитов. Пунктирными прямыми

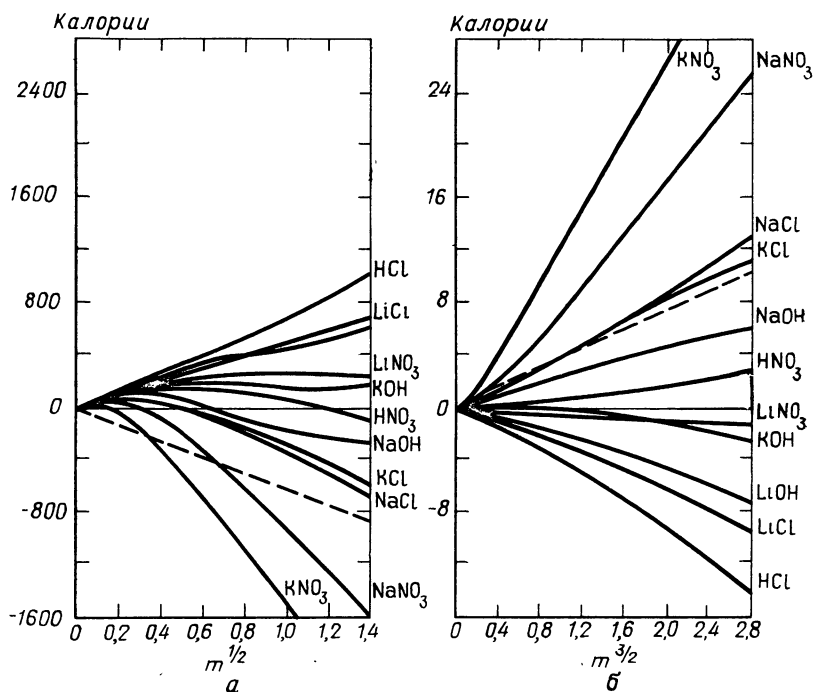


Рис. 19. Парциальные молярные теплоты растворения (а) и теплоты разведения (б) водных растворов электролитов

показаны теоретические зависимости (III, 40а) и (III, 41а). Отклонения опытных кривых от теоретических зависимостей связаны с взаимодействием ионов с растворителем (сольватацией).

Основные термодинамические закономерности, связывающие общее давление насыщенного пара раствора с его составом, температурой и давлением, отражаются законами Коновалова (или Гиббса — Коновалова, 1881) и Вревского (1913—1916).

ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

Вывод законов Коновалова опирается на два закона термодинамики, а также на основное уравнение для парциальных величин

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{при } P, T = \text{const} \quad (\text{I, 10})$$

или

$$\sum_i n_i d\mu_i - V dP + S dT = 0 \quad (\text{I, 9})$$

(фундаментальное уравнение Гиббса).

Уравнения (I, 9) и (I, 10) связаны с предположением о том, что каждая фаза системы имеет достаточную непрерывную протяженность, чтобы свойства ее поверхностного слоя не изменяли заметно термодинамических свойств системы. Таким образом, выводимые ниже законы Коновалова и правила Вревского не могут быть применимы, например, к туманам, для которых могут быть существенные отклонения от этих законов (правил).

При небольших общих давлениях пара раствора термодинамические свойства жидкого раствора практически не зависят от давления (эффект Пойнтинга достаточно мал). Полагая $P \approx \text{const}$, можем считать уравнение (I, 10) справедливым.

Для пара — идеального газа из (I, 10)

$$\sum_i n_i d \ln p_i = 0.$$

Для бинарного раствора

$$d \ln p_1 = - \frac{x}{1-x} d \ln p_2, \quad (\text{IV, 1})$$

где x — мольная доля 2-го компонента в жидком растворе. Если x' — мольная доля 2-го компонента в паре, то

$$p_1 = (1 - x') P, \quad p_2 = x' P.$$

Так как $d \ln p_i = \frac{dp_i}{p_i}$, из (IV, 1) получаем

$$dp_1 = - \frac{x}{1-x} \frac{p_1}{p_2} dp_2.$$

Подставим это выражение в $dP = dp_1 + dp_2$:

$$dP = \left[1 - \frac{x p_1}{(1-x) p_2} \right] dp_2 = \left[1 - \frac{x(1-x')}{(1-x)x'} \right] dp_2. \quad (\text{IV}, 2)$$

Из (IV, 2) вытекают два закона Коновалова. Приведем правую часть (IV, 2) к общему знаменателю, раскроем скобки и разделим обе части на dx :

$$\frac{dp_2}{dx} = \frac{x' - xx' - x + xx'}{(1-x)x'} \frac{dp_2}{dx} = \frac{x' - x}{x'(1-x)} \frac{dp_2}{dx}.$$

$\frac{dp_2}{dx}$ всегда больше нуля, поэтому при

$$\frac{dP}{dx} > 0, \quad x' > x \quad \left(\text{при } \frac{dP}{dx} < 0, \quad x' < x \right).$$

Получили первый закон Коновалова: насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара.

Если имеется экстремум общего давления пара, т. е. $\frac{dP}{dx} = 0$, то $x = x'$. Составы жидкого раствора и равновесного с ним пара совпадают, и кривые $P = f(x)$ и $P = f(x')$ в экстремуме взаимно касаются.

При изотермических или изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно (третий закон Коновалова). Доказательство третьего закона Коновалова удобно провести с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса для бинарных систем.

Первый закон Коновалова перестает осуществляться при температурах, близких к критическим, в тройных и более сложных системах, где имеются максимумы общего давления на сечениях, параллельных граням призмы (т. е. при постоянстве мольной доли одного из компонентов)¹. Второй закон Коновалова всегда справедлив.

¹ Об отклонениях от первого закона Коновалова см.: Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем, ч. 1—2. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, с. 205—220.

Два первых закона Коновалова были сформулированы выше для изотермических условий. Они могут быть также найдены для изобарических условий (как это было сформулировано выше для третьего закона Коновалова). Рассмотрение законов Коновалова в изобарических условиях проще провести с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для бинарных систем; это рассмотрение будет дано в дальнейшем.

ЗАКОНЫ ВРЕВСКОГО

Первый закон Вревского. Влияние температуры на состав насыщенного пара раствора определенного исходного состава определяется законами Вревского¹. Вывод первого закона Вревского удобно дать на основе уравнения Ван-дер-Ваальса для бинарных систем (так же как и вывод третьего закона Коновалова). Этот вывод будет изложен в дальнейшем.

При повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Второй закон Вревского. Если давление (температура) системы раствор—пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше. Если давление (температура) системы раствор—пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

Третий закон Вревского. При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении; при изменении температуры (давления) раствора, кривая давления которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.

В отличие от законов Коновалова законы Вревского описывают изменения составов фаз систем при условии постоянства состава одной из сосуществующих фаз.

ИНТЕГРАЛЫ МАРГУЛЕСА

Некоторые сведения о термодинамике равновесия жидкости с паром для любого раствора можно получить, анализируя уравнение (IV, 1), которое имеет общий характер, охватывая любые жидкие растворы. Для простоты мы рассмотрим бинарные растворы. Насыщенный пар бинарного жидкого раствора имеет при

¹ См.: Вревский М. С. Работы по теории растворов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, с. 309.

обычных температурах достаточно малое давление пара, чтобы быть идеальным газообразным раствором. Если это не так, то следует вставить в уравнение (IV, 1) летучести вместо давлений и использовать возможные приближения для расчета летучестей.

Уравнение (IV, 1) можно преобразовать к виду

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln (1-x)} = \frac{d \ln p_2}{d \ln x}. \quad (\text{IV}, 3)$$

Если для разбавленного раствора выполняется закон Рауля $p_1 = p_1^0(1-x)$, то, вставляя это выражение в уравнение (IV, 3), получаем $\frac{d \ln p_2}{d \ln x} = 1$ и $p_2 = Kx$, т. е. закон Генри.

Таким образом, законы Рауля и Генри совместно являются простейшим интегралом уравнения Дюгема для разбавленных бинарных растворов и всегда справедливы *совместно*. То же относится к уравнению (IV, 1), выраженному через летучести. Его интегралами являются выражения

$$f_1 = f_1^0(1-x), \quad f_2 = K_2x. \quad (\text{IV}, 4)$$

Теперь найдем общий вид интегралов для парциальных давлений пара растворов и те ограничения, которые накладывает на эти интегралы уравнение Гиббса — Дюгема.

Представим общий интеграл в виде уравнений для парциальных давлений, выраженных через степенной ряд по мольным долям и отражающих в общей форме зависимость отклонений парциального давления компонента от законов идеальных растворов как функцию мольной доли другого компонента:

$$\ln p_1 = \ln p_1^0 + \ln(1-x) + \alpha_1 x + \frac{\beta_1}{2} x^2 + \frac{\gamma_1}{3} x^3 + \dots, \quad (\text{IV}, 5)$$

$$\ln p_2 = \ln p_2^0 + \ln x + \alpha_2(1-x) + \frac{\beta_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\gamma_2}{3}(1-x)^3 + \dots \quad (\text{IV}, 5a)$$

Для использования уравнения Гиббса—Дюгема необходимо продифференцировать (IV, 5) и (IV 5a) по мольной доле x или $(1-x)$, умножить эти производные на $(1-x)$ и на x соответственно и приравнять сумму обоих выражений нулю в соответствии с (IV, 1). Выполнив это и собрав суммы членов с x (или $1-x$) с равными показателями, получим

$$\alpha_2 + (-\alpha_1 - \beta_1 - \gamma_1 - \alpha_2 + \beta_2)(1-x) + (\beta_1 + 2\gamma_1 - \beta_2 + \gamma_2)(1-x)^2 + + (-\gamma_1 - \gamma_2)(1-x)^3 = 0.$$

Знак равенства осуществляется при любых значениях $(1-x)$, т. е. мы получим тождество, которое имеет место, если только

коэффициенты при $(1-x)$ в любой степени порознь равны нулю. Ограничиваясь членами до третьей степени, получаем

$$\alpha_2 = 0, \quad -\alpha_1 - \beta_1 - \gamma_1 + \beta_2 = 0, \quad \beta_1 + 2\gamma_1 - \beta_2 + \gamma_2 = 0$$

и далее:

$$\beta_2 = \beta_1 + \gamma_1, \quad \alpha_1 = 0, \quad \gamma_2 = -\gamma_1.$$

Мы получили соотношения между коэффициентами рядов (IV, 5) и (IV, 5a).

Таким образом, для бинарного раствора общий вид интеграла Маргулеса (ограниченный тремя степенными членами) таков:

$$\ln p_1 = \ln [p_1^0 (1-x)] + \frac{1}{2} \beta_1 x^2 + \frac{1}{3} \gamma_1 x^3, \quad (\text{IV}, 6)$$

$$\ln p_2 = \ln (p_2^0 x) + \frac{1}{2} (\beta_1 + \gamma_1) (1-x)^2 - \frac{1}{3} \gamma_1 (1-x)^3.$$

При продолжении степенного ряда с включением членов с x^4 и $(1-x)^4$ в коэффициенты войдет новая величина δ_1 , но только одна и т. д. Если ограничиваться квадратичными членами, то мы получаем дополнительно $\gamma_1 = 0$; $\gamma_2 = 0$. Ряды (IV, 6) запишутся так:

$$\ln p_1 = \ln [p_1^0 (1-x)] + \frac{\beta}{2} x^2, \quad (\text{IV}, 7)$$

$$\ln p_2 = \ln (p_2^0 x) + \frac{\beta}{2} (1-x)^2.$$

Таким образом, малые отклонения от идеальных законов характеризуются квадратичными зависимостями от мольных долей второго компонента с общим коэффициентом. Это совпадает с уравнением «типа Бо—Бирона» (II, 12).

Уравнения Маргулеса (1895). Положим $\frac{\beta_1}{2} = A$, $\frac{\beta_1 + \gamma_1}{2} = B$ и, преобразовав уравнения (IV, 6), получим

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0 (1-x)} = x^2 \left[A + \frac{2}{3} (B-A) x \right], \quad (\text{IV}, 8)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_2^0 x} = (1-x)^2 \left[B + \frac{2}{3} (A-B) x \right].$$

Маргулес предложил в 1895 г. интегралы давления пара именно в форме (IV, 8), эквивалентной уравнениям (IV, 6). Практический смысл этих уравнений состоит в том, что, имея опытные кривые для одного компонента $p_2 = f(x)$, всегда можно

вычислить кривые для $p=f(x)$ другого компонента. То же, естественно, возможно для летучести. Имеется много разработанных приемов таких расчетов, а также удобных форм нахождения парциальных величин из интегральных и обратных расчетов.

Многочисленные и предложения для расчетов термодинамических свойств более сложных тройных систем из данных для бинарных систем, из которых складывается тройная (с потерей точности).

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — НАСЫЩЕННЫЙ ПАР ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Растворы близких по химической природе компонентов (например, смеси углеводородов) могут считаться идеальными, но при повышенных давлениях газовая фаза заметно неидеальна. Рассматривая такое равновесие, следует использовать вместо парциальных давлений парциальные летучести. Эти величины равны для компонента в двух фазах (при условии одинаковых стандартных состояний).

Обозначим жидкий раствор через ('), газовую фазу через ("). При равновесии

$$f'_i = f''_i. \quad (IV, 9)$$

Для жидкой фазы

$$f'_i = f_i^{0'} x_i. \quad (IV, 9a)$$

Для газовой фазы

$$f''_i = f_i^{0''} y_i. \quad (IV, 9b)$$

¹ Уравнение (IV, 9b) носит название постулата Льюиса—Рендалла, оно равноценно уравнению Амага (1893) для газовой смеси

$$V = \sum_i n_i V_i^0. \quad (IV, 10)$$

Действительно

$$\ln f_i = \ln P_i - \frac{1}{RT} \int_0^P \bar{\alpha}_i dP, \quad (IV, 11)$$

$$\ln f_i^0 = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha_i^0 dP,$$

где

$$\bar{\alpha}_i = \frac{RT}{P} - \bar{V}_i; \quad \alpha_i^0 = \frac{RT}{P} - V_i^0.$$

Вставляя в (IV, 11) $P_i = P y_i$ и $f_i = f_i^0 y_i$, получаем

$$\ln f_i = \ln f_i^0 + \ln y_i = \ln P + \ln y_i - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha_i^0 dP = \ln P_i - \frac{1}{RT} \int_0^P \bar{\alpha}_i dP.$$

Следовательно, справедливо уравнение Амага (IV, 10)

Здесь x_i — мольная доля компонента i в растворе; y_i — мольная доля компонента i в газовой фазе; f_i^0 — летучесть чистой жидкости при давлении P , равном давлению на раствор. Это условие можно заменить условием давления пара чистой жидкости p_i^0 , а при значительной разнице между P и p_i^0 следует внести поправку, проинтегрировав

$$\ln \frac{(f_i^0)_P}{(f_i^0)_{p_i^0}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^0}^P V_i^0 dP, \quad (\text{IV}, 12)$$

что, естественно, неточно при больших $P - p_i^0$.

Из (IV, 9) получаем с учетом (IV, 9a) и (IV, 9б)

$$\frac{x}{y} = \frac{f_2^0(\text{г})}{f_2^0(\text{ж})} = K_2, \quad \frac{1-x}{1-y} = \frac{f_1^0(\text{г})}{f_1^0(\text{ж})} = K_1, \quad (\text{IV}, 13)$$

где K_2 и K_1 — коэффициенты распределения компонентов между раствором и паром; летучести $f_1^0(\text{г})$ и $f_2^0(\text{г})$ — летучести чистых

газов при давлении P и температуре T данной бинарной системы. Для их нахождения используется диаграмма Ньютона и Доджа, обобщающая данные для летучестей многих чистых газов. Основой этой диаграммы является принцип соответственных состояний, по которому в соответственных состояниях, т. е. при равных приведенных давлении π и температуре τ коэффициенты активности (летучести) различных чистых газов γ_i , т. е.

отношения $\gamma_i = \frac{f_i^0}{p_i^0}$, равны. На

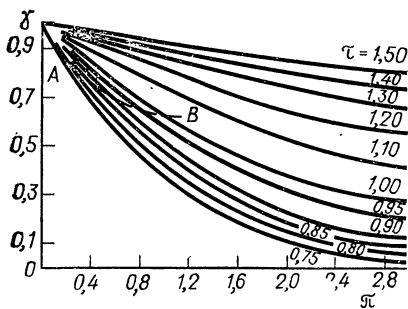


Рис. 20. Коэффициенты активности индивидуальных газов как функции приведенных давлений π в семействе приведенных температур

рис. 20 изображена диаграмма Ньютона и Доджа в форме зависимости γ от π — приведенного давления при данной приведенной температуре τ . Дается семейство изотерм $\tau = \text{const}$.

Для нахождения летучестей чистых жидкостей $f_1^0(\text{ж})$ и $f_2^0(\text{ж})$ при давлении, равном давлению насыщенного пара при температуре системы, используются логарифмические диаграммы f_1-t для отдельных групп соединений, например для углеводородов различных классов (рис. 21).

Найдя летучести чистых жидких и газообразных компонентов и вычислив коэффициенты распределения K_1 и K_2 для данных P и T , решают уравнения (IV, 13) относительно x и y .

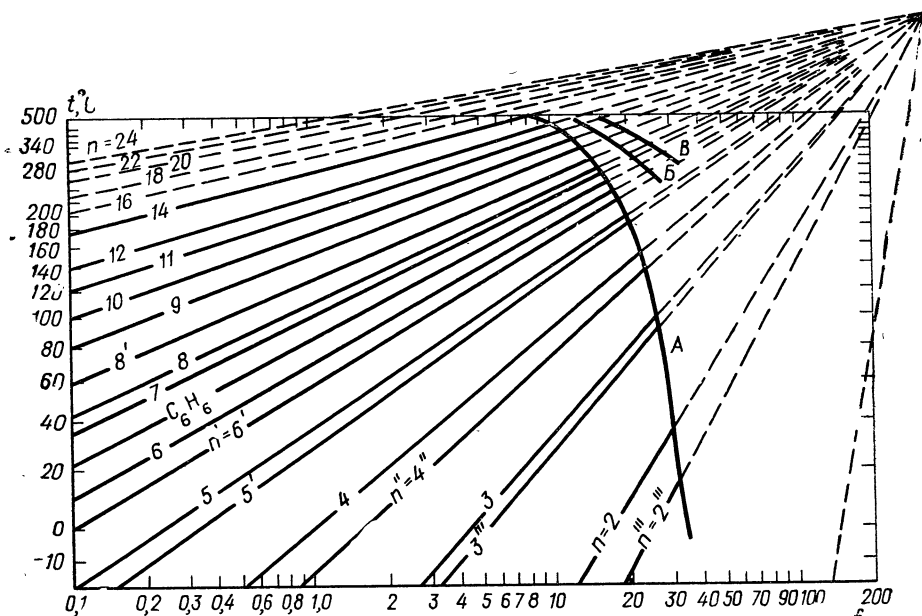


Рис. 21. Фугитивности жидких углеводородов как функции температуры (логарифмическая диаграмма):
 n — парафины; n' — днизопарафины; n'' — изопарафины; n''' — олефины. Цифры на линиях обозначают число атомов углерода. Кривые А, Б, В объединяют критические точки соответственно алканов, нафтен и ароматических соединений

Схематическое описание расчета равновесия в бинарной двухфазной системе иллюстрируется ниже конкретным примером.

Предлагается рассчитать равновесие жидкость — пар для

Таблица 7

	$t_{кр}$	$P_{кр}$, атм	π	τ	γ	f^o (г)	f^o (ж)
Пропан C_3H_8	96,8	42,0	0,71	1,08	0,81	21,3	36,5
Изопентан C_5H_{12} -изо	187,8	32,9	0,91	0,86	0,51	15,3	9,2

смесей пропан—изопентан при 30 атм и 125°C. Критические данные, коэффициенты летучести и летучести жидких и газообразных компонентов при 30 атм и 125°C даны в табл. 7 с использованием графиков на рис. 20, 21.

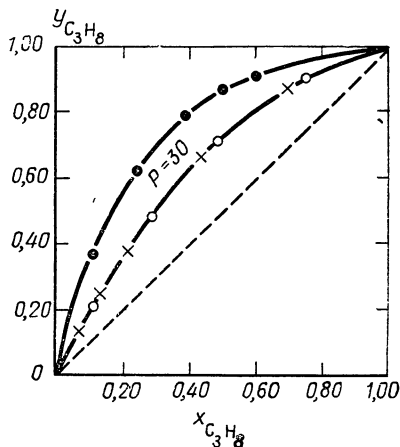


Рис. 22. Равновесные составы жидкости и пара при высоких давлениях в системе пропан — изопентан

Используя данные табл. 7, получаем для коэффициентов расщепления $K_2(C_3H_8) = 0,666$; $K_1(C_5H_{12}) = 1,663$ и для равновесных раствора и пара при 30 атм получаем $x = 0,443$ и $y = 0,665$. Назначая другие значения общего давления пара, получаем другие величины для x и y . На рис. 22 изображены результаты, полученные изложенным образом (средняя кривая, кресты). Принимая пар за идеальный газ, мы получили бы верхнюю кривую (черные точки). Экспериментальные данные (кружки) хорошо согласуются с результатами приведенного расчета, несмотря на то что жидкость приняли за идеальный раствор и летучести компонентов вычислялись для заданного суммарного давления, а не для давления пара чистого компонента¹.

РАСТВОРЫ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Растворы постоянных газов в воде и во многих других растворителях даже при высоких давлениях являются разбавленными. Так, раствор водорода в воде при 25°C и 1000 атм имеет $x = 0,012$, т. е. может считаться близким к предельно-разбавленным. Растворимость других газов, как правило, тоже невелика. Так, растворимость метана во многих органических растворителях при 1 атм (в молярных долях) равна $2 \div 4 \cdot 10^{-3}$, растворимость CO_2 — $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$, т. е. достаточно малая величина, меньшая идеальной растворимости.

С ростом давления растворимость возрастает. При небольших давлениях справедлив закон Генри (1802):

$$x = KP,$$

где K — константа Генри. При более высоких давлениях рост

¹ Некоторые подробности расчета равновесия раствор — пар при повышенных давлениях см.: Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 3. М., «Химия», 1975, с. 295—300.

растворимости газа с увеличением давления замедляется и возможно прохождение растворимости газа через максимум. Имеется общее основание для этого. Используем для этой проблемы фундаментальное уравнение Гиббса в форме

$$\sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dP = 0. \quad (I, 9)$$

При высоких давлениях газа над обычной жидкостью можем считать газовую фазу практически чистым вторым компонентом, для которого уравнение (I, 9) при постоянной T сведется к

$$d\mu_2 - V_2^0 dP = 0.$$

Для жидкости уравнение (I, 9) запишется:

$$(1-x)d\mu_1 + x d\mu_2 - [(1-x)\bar{V}_1 + x\bar{V}_2] dP = 0. \quad (IV, 14)$$

Выразим μ_1 как функцию P и x :

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_P dx,$$

подставив в (IV, 14) $d\mu_1$ и $d\mu_2$, получим

$$(1-x)\bar{V}_1 dP + (1-x) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_P dx + x V_2^0 dP - [(1-x)\bar{V}_1 + x\bar{V}_2] dP = 0.$$

Определив из этого выражения растворимость газа как функцию давления, получаем

$$\frac{dx}{dP} = \frac{-(1-x)\bar{V}_1 - xV_2^0 + (1-x)\bar{V}_1 + x\bar{V}_2}{(1-x) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_P} = \frac{x(\bar{V}_2 - V_2^0)}{(1-x) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_P}. \quad (IV, 15)$$

$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_P < 0$. Знак $\frac{dx}{dP}$ определяется знаком разности $\bar{V}_2 - V_2^0$ в числителе правой части (IV, 15) (обратен ему). При $\bar{V}_2 = V_2^0$ $\frac{dx}{dP} = 0$ (растворимость проходит экстремум).

При малых давлениях $\frac{dx}{dP} > 0$, $V_2^0 \gg \bar{V}_2$ и числитель дроби меньше нуля, следовательно, экстремум представляет собой максимум. Так как величина $\bar{V}_2$ мало изменяется с давлением, а V_2^0 газа сильно зависит от давления, то наличие максимума — достаточно частый случай. Так, для раствора азота в воде $\bar{V}_2 = 32,7$ см³/моль при 18°C. Эта же величина молярного объема достигается для газообразного азота при 3600 кг/см². В растворах водорода в воде $\bar{V}_2 = 19,4$, $\bar{V}_2^0$ достигает этой величины при 5350 кг/см².

На рис. 23 изображены растворимости H_2 и CO в этиловом эфире, по данным Клода (1921), при $20^\circ C$ и высоких давлениях. Сплошные кривые проведены автором, однако опытные точки указывают на наличие максимума. Этот максимум предсказывается термодинамически, но Клод не предполагал его наличия по элементарным соображениям. Пунктирные кривые (И. Р. Кричевский) отражают появление максимума растворимости при высоких давлениях.

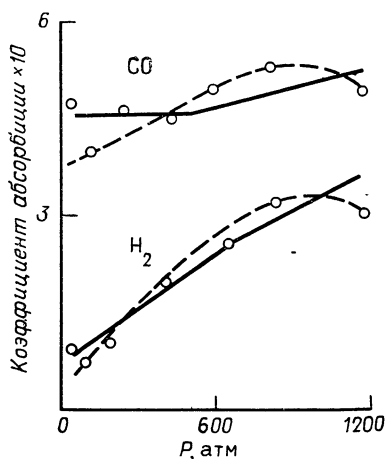


Рис. 23. Растворимости CO и H_2 в этиловом эфире при $20^\circ C$

РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В ГАЗАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Эта проблема является обратной стороной проблемы растворимости газа в жидкости, и обе, вместе взятые, охватывают вопросы распределения компонентов между двумя равновесными фазами: жидкостью — пар. Однако большое различие в свойствах двух фаз — жидкой и газообразной — вызывает заметное расхождение в закономерностях

двух типов равновесных растворов — жидкого и газообразного. Растворимость жидкостей в газах определяется взаимодействием компонентов и зависит от природы газа (и, конечно, жидкости).

В этом не сомневались в XVIII веке, считая отдельные газы достаточно индивидуальными веществами с собственными свойствами, отличными от свойств других газов. Поэтому результаты Соссюра, нашедшего практически равные и независимые от плотности газа объемные концентрации насыщенного водяного пара в различных газах (а именно в угольной кислоте, водородном газе и обычном газе), вызвали удивление. Однако эти результаты явились важным аргументом в пользу атомной теории Дальтона. Они подтвердили закон Дальтона, физической предпосылкой которого является взаимная энергетическая независимость компонентов газового раствора. Реньо (1854) экспериментально обнаружил отклонения от закона Дальтона, но неправильно истолковал эти отклонения. Д. И. Менделеев (1875) указал на то, что газовые растворы должны следовать общим законам растворов и между компонентами газового раствора должна иметься более тесная связь, чем простое смешение. Он правильно оценил результаты Реньо. Более точные измерения Б. Б. Голицына (1890) показали различия в давлении водяного пара в различных газах и в вакууме.

Гиббс обобщил закон Дальтона, учтя влияние давления газа (или давления, оказываемого на жидкость через полупроницаемый поршень).

При изотермическом равновесии между жидкостью и паром условие $d\mu' = d\mu''$ перейдет при постоянном составе фаз (например, в случае чистой жидкости) в уравнение Пойнтинга:

$$V'dP' = V''dP'', \quad (\text{IV}, 16)$$

где P' — давление на жидкость; P'' — давление пара жидкости; V' и V'' — молярные объемы жидкости и пара. Если газ считать идеальным, то

$$V'' = \frac{RT}{P''}$$

и

$$\frac{d \ln P''}{dP'} = \frac{V'}{RT}. \quad (\text{IV}, 17)$$

Увеличение давления пара жидкости при увеличении внешнего давления на жидкость носит название эффекта Пойнтинга.

Для компонентов раствора постоянного состава аналогичное рассмотрение приводит к выражениям

$$\bar{V}'_1 dP' = RT d \ln P''_1, \quad (\text{IV}, 17a)$$

$$\bar{V}'_2 dP' = RT d \ln P''_2, \quad (\text{IV}, 176)$$

$$(P''_1 + P''_2 = P'').$$

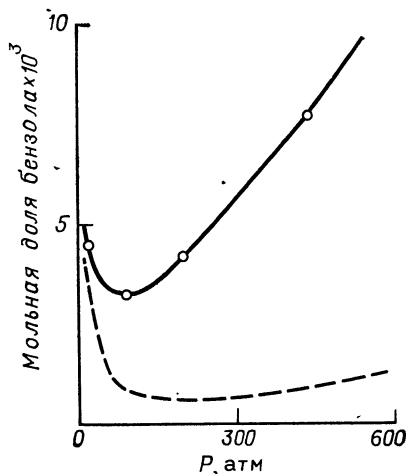


Рис. 24. Растворимость бензола в сжатом азоте при 16°C

Уравнения (IV, 17a) и (IV, 176) описывают поведение раствора под давлением, если газовая фаза представляет собой «вакуум» для пара, а летучести равны давлениям.

Опыты Н. Н. Шиллера (1894) показали, что растворимость этилового эфира в воздухе под давлением не следует закону Гиббса—Дальтона и уравнению Пойнтинга.

На рис. 24 приведен другой пример значительного расхождения опытной растворимости бензола в сжатом азоте при 16°C (верхняя кривая) и соответствующей закону Генри—Дальтона — уравнению Пойнтинга (пунктирная кривая).

Расхождение с опытом может быть и обратным по знаку. Для веществ с большим молярным объемом расчетные растворимости могут сильно превышать опытные величины. Такова, в частности, растворимость смазочных масел в сжатом азоте (Гамбург, 1947).

Молекулярное взаимодействие в двухкомпонентных газовых растворах находит свое отражение в уравнении состояния, кото-

рое в общем случае отличается от уравнения состояния идеального газа. Часто уравнение состояния выражается в вириальной форме:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right),$$

где вириальные коэффициенты B (второй), C (третий) и т. д. являются функциями температуры и состава газового раствора. Уже для третьего вириального коэффициента бинарного газового раствора выражение весьма сложно:

$$C = C_{111}x_1^3 + 3C_{112}x_1^2x_2 + 3C_{122}x_1x_2^2 + C_{222}x_2^3. \quad (\text{IV}, 18)$$

Коэффициенты уравнения (IV, 18) учитывают тройные взаимодействия молекул компонентов 1 и 2 в разных сочетаниях.

Материалом для нахождения вириальных коэффициентов являются данные для парциальных объемов $\bar{V}_i(P, T, x_i)$ газовых растворов со значительными концентрациями растворенных компонентов. Этих данных очень мало. Упрощенное уравнение для парциального объема растворенного вещества при малых его концентрациях

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + a(1 - x_1^2),$$

где $\bar{V}_2^0$ — величина, экстраполированная к нулевой концентрации компонента 2; x_1 — мольная доля компонента 1.

Используя для летучести растворенного вещества уравнение

$$RT \ln f_2^0(P, T) = \mu_2(P, T) - \mu_2^{\text{ид}}(T) - A(P, T)(1 - x_1^2),$$

где $A = \int_0^P a dP$, и выражение для $\bar{V}_2$, приходим к уравнению растворимости (малой) жидкости в газе при высоких давлениях

$$RT \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P} \right)_{T, \text{сосуц}} = \frac{V_2^0 - \bar{V}_2}{1 - \frac{2Ax_1x_2}{RT}}. \quad (\text{IV}, 19)$$

В пределе (при совсем малой растворимости) $x_2 \rightarrow 0$ и уравнение переходит в уравнение для бесконечно разбавленного раствора:

$$RT \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P} \right)_{T, \text{сосуц}} = V_2^0 - \bar{V}_2. \quad (\text{IV}, 20)$$

Скудность данных для парциальных объемов в разбавленных газовых растворах при высоких давлениях делает невозможным получение конкретных констант a и A в приведенных уравнениях и расчет уравнений растворимости. Для обратного случая раствора газа в жидкости при высоком давлении (уравнение IV, 15)

данных несколько больше, и в ряде случаев можно предсказать (или объяснить) наличие максимума по давлению растворимости газа в жидкости.

Анализ разности объемов правой части уравнения (IV, 20) показывает разнообразие возможных случаев. Эта разность отрицательна при небольших давлениях ($V_2^0 \ll \bar{V}_2$) и растворимость жидкости в газе уменьшается с давлением. Величина $\bar{V}_2$ при умеренных давлениях близка к объему моля идеального газа. С ростом давления $\bar{V}_2$ уменьшается, так как сжимаемость газа больше, чем сжимаемость жидкости. Вполне возможно равенство нулю и переход через нуль правой части (IV, 20), что вызовет минимум по давлению растворимости жидкости в газе. При дальнейшем увеличении давления уменьшение парциального молярного объема в газовой фазе замедляется (газ уже сильно сжат). В то же время становится заметным уменьшение объема жидкой фазы. На кривой зависимости растворимости от давления может появиться точка перегиба, а при очень высоких давлениях — максимум (когда снова будет достигнуто равенство $\bar{V}_2 = V_2^0$). Примером кривой такого вида является зависимость растворимости жидкой двуокиси серы в азоте при 25°C (рис. 25). Минимумы на кривых растворимости жидкости в газе были получены для ряда систем, например: $\text{CCl}_4\text{—N}_2$, $\text{CCl}_4\text{—H}_2$, $\text{H}_2\text{O—CO}_2$, $\text{CH}_3\text{OH—CO}_2$ (И. Р. Кричевский с сотрудниками, 1940—1941). Значительно реже удается экспериментально обнаружить точку перегиба и максимум, так как они могут находиться в области сверхвысоких давлений.

Растворимость жидкостей в газах при высоких давлениях кроме принципиального интереса может иметь и большое практическое значение. Например, растворение смазочных масел в азоте, использование растворимости для перегонки малолетучих веществ, для разделения азеотропных смесей перегонкой в токе газа при высоком давлении.

Обратимся теперь к совместному рассмотрению растворимости газа в жидкости и жидкости в газе как двух сторон равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах. В общем случае уже около ста лет тому назад были установлены весьма общие законы

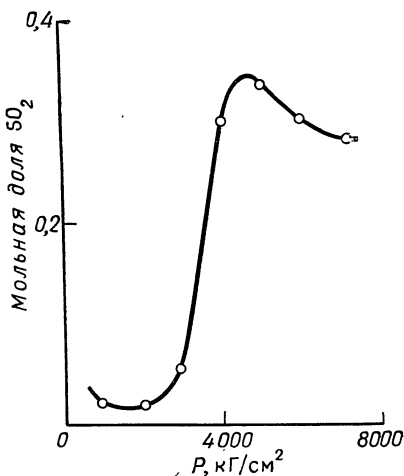


Рис. 25. Растворимость жидкой двуокиси серы в сжатом азоте при 25°C

Коновалова (или Гиббса—Коновалова), имеющие качественное значение. Применение количественных термодинамических закономерностей затруднено (как уже было сказано) практическим отсутствием точных данных. При высоких давлениях становятся неприменимыми в полном объеме и законы Коновалова.

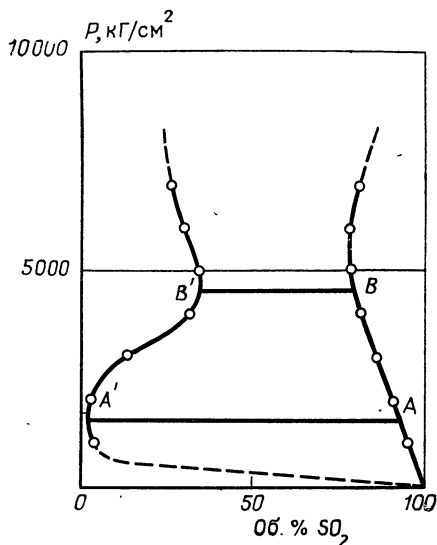


Рис. 26. Система $\text{SO}_2(\text{ж})\text{—N}_2(\text{г})$ при высоких давлениях

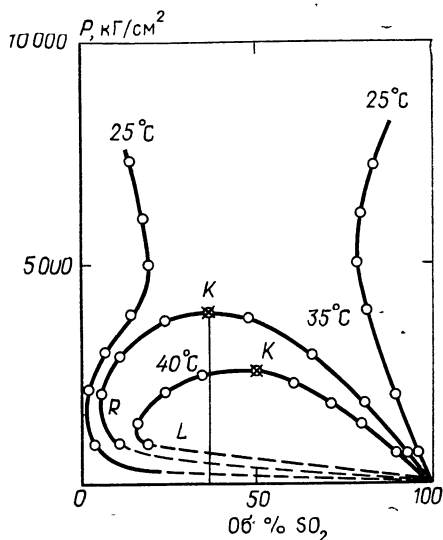


Рис. 27. Критические явления в системе $\text{SO}_2\text{—N}_2$

На рис. 26 видно, что кривые растворимости сернистого ангидрида в азоте ($A'\text{—}B'$) и азота в сернистом ангидриде ($A\text{—}B$) при 25°C имеют экстремумы. При высоких давлениях не выполняется закон Коновалова о симбатном изменении состава равновесных фаз в изотермических условиях. В той же системе при более высоких температурах ($35\text{—}40^\circ\text{C}$) обнаруживается сближение состава двух равновесных фаз и их слияние (см. рис. 27). Здесь мы уже встречаемся с критическими явлениями и равновесиями газ—газ, которые будут кратко рассмотрены в гл. V.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОГО РАСТВОРА С ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ. РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ И ГАЗ—ГАЗ

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Общее решение проблемы растворимости индивидуальных твердых веществ в жидкостях легко находится методом химических потенциалов Гиббса. При равновесии насыщенного раствора 2 в 1 и кристаллического вещества 2 имеем $\mu_2(p-p) = \mu_2(T)$. Дифференцируем по температуре при постоянном давлении, считая μ_2 в растворе функцией температуры и состава раствора:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P,x} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \left(\frac{\partial \mu_2(T)}{\partial T}\right)_P; \\ -\bar{S}_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = -S_2(T).$$

Отсюда для растворимости

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \frac{\bar{S}_2 - S_2(T)}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T}} = \frac{\bar{Q}_2}{T \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T}}. \quad (V,1)$$

Изменение энтропии при растворении моля твердого вещества в насыщенном растворе (равновесный процесс) равно парциальной теплоте растворения, деленной на T . Выразим химический потенциал через активность:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{P,T}; \\ \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \frac{\bar{Q}_2}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{P,T}}.$$

Заменяем dx на $x d \ln x$:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \frac{\bar{Q}_2}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{P,T}}. \quad (V,2)$$

Таким образом, задача растворимости сводится к задаче изучения активности растворенного вещества как функции состава и

температуры. В идеальном растворе, где $a_2=x$, $\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{P,T} = 1$ и уравнение (V, 2) превращается в

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{\text{нас},P} = \frac{L_2^0}{RT^2}. \quad (\text{V}, 3)$$

Это уравнение (или логарифмика) Шредера¹ (1890). Здесь L_2^0 — теплота плавления второго компонента (здесь $\bar{Q}_2 = L_2^0$, так как теплота смешения в идеальном растворе равна нулю).

Применимость уравнения Шредера к неидеальным разбавленным растворам следует из свойств предельно-разбавленных растворов, в которых коэффициент активности $\gamma_2 = \frac{a_2}{x} = \text{const}$ и, следовательно,

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x} + \frac{\partial \ln x}{\partial \ln x} = 0 + 1,$$

и уравнение Шредера выполняется (только вместо L_2^0 следует использовать $\bar{Q}_2$). Интегрируя (V, 3) от точки плавления компонента 2 и принимая L_2^0 независимым от температуры, получим

$$\ln x = -\frac{L_2^0}{RT} + \frac{L_2^0}{RT_{\text{пл}}}. \quad (\text{V}, 3a)$$

Пример. Для нафталина $L_2^0 = 4440$ кал/моль, $T_{\text{пл}} = 353$ К по (V, 3a)

$$\lg x_{298} = \frac{4440(-55)}{4,576 \cdot 298 \cdot 353} = -0,507; x_{298} = 0,311.$$

Опыт дает для растворимости нафталина в различных нормальных жидкостях $x = 0,26 \div 0,39$.

В регулярных растворах можно найти растворимость путем сравнения с гипотетическим идеальным раствором.

Насыщенный идеальный раствор: $\mu_2(\tau) = \mu_2^0 + RT \ln x_{\text{нас}}^{\text{ид}}$.

Насыщенный регулярный раствор: $\mu_2(\tau) = \mu_2^0 + RT \ln a_{2,\text{нас}} = \mu_2^0 + RT \ln x_{\text{нас}} + RT \ln \gamma_2$.

Приравнявая правые части этих уравнений, получаем

$$RT \ln x_{\text{нас}}^{\text{ид}} = RT \ln x_{\text{нас}} + RT \ln \gamma_2.$$

Согласно (II, 23) в регулярном растворе

$$RT \ln \gamma_2 = \bar{Q}_2 = \Delta \bar{H}_2.$$

¹ Шредер Иван Федорович (1857—1918) профессор Петербургского горного института.

Подставляя это выражение, получаем

$$RT \ln x_{\text{нас}}^{\text{рег}} = RT \ln x_{\text{нас}}^{\text{ид}} - \bar{Q}_2. \quad (\text{V},4)$$

Но в регулярном растворе $\bar{Q}_2 = B (1-x)^2$, где $B = \bar{V}_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$.

Измеряя растворимость $x_{\text{нас}}$ одного вещества в различных растворителях с известными «параметрами растворимости» δ_1 , по приведенному уравнению можно вычислить δ_2 для этого вещества из данных для разных растворителей и получить близкие величины (в пределах вероятных отклонений жидкостей от уравнений регулярных растворов). Удобным объектом являются фиолетовые растворы йода, растворимого во многих жидкостях и легко определяемого аналитически. Гилдебранд, исходя из $T_{\text{пл}} I_2 = 386,8 \text{ K}$ и $\Delta H_{\text{пл}} I_2 = 3740 \text{ кал/моль}$, рассчитал по уравнению Шредера (V, 3), но с учетом различия теплоемкостей твердого и жидкого йода — идеальную растворимость йода при 298 K $x_{\text{нас}}^{\text{ид}} = 0,258$. Далее, используя данные для V_1^0 и $\Delta E_{\text{исп}}$ (а значит и δ_1) растворителей и опытные значения растворимости йода в 15 различных растворителях, он для каждого случая рассчитал δ_2 , т. е. параметр растворимости йода с использованием уравнения для растворимости в регулярном растворе в виде

$$\lg \frac{x_{2,\text{нас}}^{\text{ид}}}{x_{2,\text{нас}}^{\text{эксп}}} = \frac{V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{4,576T}. \quad (\text{V},5)$$

Таблица 8
Растворы йода, 25°C

Растворитель	Мол. объем, см ³ /моль	Мол. % I ₂	$\frac{x_2^{\text{ид}}}{x_2^{\text{эксп}}}$	δ_1	δ_2
<i>n</i> -C ₇ F ₁₆	227	0,0185	1400	5,7	14,2
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	131,6	0,456	56,6	7,3	13,7
SiCl ₄	115,3	0,499	51,8	7,6	13,9
<i>изо</i> -C ₈ H ₁₈	166,1	0,592	43,6	6,9	13,1
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	147,5	0,679	38,0	7,4	13,4
CCl ₄	97,1	1,147	22,5	8,6	14,2
<i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	77,4	1,417	18,2	9,0	14,5
<i>цис</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	75,8	1,441	17,1	9,1	14,5
1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂	84,7	1,531	16,9	9,1	14,4
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	79,5	2,20	11,7	9,8	14,9
TiCl ₄	110,5	2,15	12,0	9,0	14,1
CHCl ₃	80,7	2,28	11,3	9,3	14,3
CS ₂	60,6	5,46	4,73	9,9	14,1
CHBr ₃	87,8	6,16	4,19	10,5	14,1
1,2-C ₂ H ₄ Br ₂	86,6	7,82	3,30	10,4	14,1

Среднее 14,1

I₂ 59,0

$$\left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} = 13,6$$

Результаты расчета приведены в табл. 8, из которой видно, что, несмотря на большое различие в природе и мольных объемах различных растворителей, наблюдается удовлетворительное согласие между полученными величинами δ_2 , а также между средним расчетным значением δ_2 I_2 из растворимостей и $\delta_2 = \left(\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{V_2} \right)^{1/2}$.

Теория регулярных растворов в данном своем приложении приводит к хорошим результатам. Аналогичные данные были обработаны для растворов йодного олова, активного (белого) фосфора, ромбической серы и нафталина с удовлетворительными результатами.

Для широкого круга неполярных растворителей теория дает возможность ориентировочного расчета растворимости с весьма различной точностью, но все же в согласии с последовательностью опытных величин, сильно различающихся между собой.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Изменение растворимости индивидуального твердого вещества в жидкости с изменением давления можно исследовать методом химических потенциалов Гиббса. Это сводится к изучению объемных свойств растворов. Легко установить соответствующие количественные соотношения.

При равновесии кристаллического вещества 2 с насыщенным раствором его в 1

$$\mu_2 = \mu_2(\tau).$$

Дифференцируем по давлению, считая μ_2 в растворе функцией давления и мольной доли при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial \mu_2(\tau)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_{T,x} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{T,P} \left(\frac{dx}{dP} \right)_{\text{нас}}.$$

Заменяем частные производные по давлению:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P};$$

$$V_2'(\tau) = \bar{V}_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{T,P} \left(\frac{dx}{dP} \right)_{\text{нас}}.$$

Отсюда определяется искомая производная растворимости по давлению:

$$\left(\frac{dx}{dP} \right)_{\text{нас}} = - \frac{\bar{V}_2 - V_2(\tau)}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{T,P}}. \quad (V,6)$$

Для идеального раствора

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{T,P} = RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial x} \right)_{T,P} = \frac{RT}{x}; \quad \left(\frac{dx}{dP} \right)_{\text{нас}} = - \frac{\bar{V}_2 - V_2(\tau)}{RT} x,$$

или

$$\left(\frac{d \ln x}{dP} \right)_{\text{нас}} = - \frac{\bar{V}_2 - V_2(T)}{RT} = - \frac{\Delta V_2}{RT}. \quad (\text{V}, 7)$$

Уравнение (V, 7) — уравнение Планка—ван Лаара для растворимости в идеальном растворе. В числителе стоит изменение объема при растворении моля твердого компонента 2 в растворе. Уравнение показывает, что при изучении влияния давления на растворимость необходимо исследовать объемные изменения при растворении.

Необходимо найти экспериментально зависимость от давления и состава парциальных объемов раствора и твердой фазы; V_x — мольный объем раствора:

$$V_x = (1-x)\bar{V}_1 + x\bar{V}_2 = \bar{V}_1 + x(\bar{V}_2 - \bar{V}_1),$$

$$\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)_{P,T} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1,$$

$$\bar{V}_1 = V_x - x(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) = V_x - x \frac{\partial V_x}{\partial x},$$

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_1 + \frac{\partial V_x}{\partial x} = V_x - x \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial x} = V_x + (1-x) \frac{\partial V_x}{\partial x}.$$

Парциальные объемы выражены как функция полного объема моля раствора и производной объема по составу. Изменения парциальных объемов с давлением связаны с изменениями полного объема:

$$\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_2(P) - \bar{V}_2(0) = \Delta V_x + (1-x) \frac{\partial \Delta V_x}{\partial x}, \quad (\text{V}, 8)$$

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1(P) - \bar{V}_1(0) = \Delta V_x - x \frac{\partial \Delta V_x}{\partial x}.$$

Экспериментальные данные зависимости объемных свойств растворов необходимо получить как серии величин полного объема и его изменений с увеличением P при различных значениях x . Отсюда можно найти производные изменений объема по составу, а затем рассчитать ΔV_2 и ΔV_1 как функции давления P при различных значениях x .

¹ $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ являются функциями x , однако по основному уравнению парциальных величин

$$(1-x) \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} + x \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} = 0.$$

Экспериментальные данные для некоторых солевых растворов показывают, что в ряде случаев при данном $\bar{V}_2$ растет с ростом давления, а $\bar{V}_1$ падает с ростом давления. Рост $\bar{V}_2$ для соли с давлением связан с тем, что вследствие сжатия сольватных оболочек $\bar{V}_2$ меньше объема, занимаемого безводными ионами (и бывает даже отрицательно). Это отрицательное слагаемое в $\bar{V}_2$ уменьшается с ростом давления, так как вода становится менее сжимаемой с ростом P .

Изменение объема фазы с давлением отражается коэффициентом сжатия β :

$$\beta \equiv - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{1}{V}.$$

Величина β уменьшается с ростом давления, что отражается формулой Тейта:

$$\beta = \frac{A}{B + P}. \quad (\text{V}, 9)$$

Для жидкой воды тщательные исследования Адамса (30-е годы XX века) привели к уравнению для уменьшения объема воды при сжатии

$$\Delta V_x = V_0 \int_{P_0}^P \frac{A}{B + P} dP = V_0 A \lg \frac{B + P}{B + P_0}. \quad (\text{V}, 10)$$

Если P выражается в килобарах, то нормальное давление $P_0 \simeq 0,001$ кбар, и этим слагаемым можно пренебречь в знаменателе (V, 10). Вставляя опытные значения констант, получаем для жидкой воды уравнение Тейта—Адамса

$$\Delta V_x = -0,3071 \lg \frac{2,923 + P}{2,923}. \quad (\text{V}, 10a)$$

Тамман отметил¹, что солевой раствор изменяет свой объем при изменении давления и температуры так, как будто жидкость находится под дополнительным давлением («внутреннее давление», по Тамману, «эффективное давление» $P_{\text{эф}}$ в этой книге). Таким образом, изменение объема моля воды в растворе при возрастании давления от P_0 до P при наличии эффективного давления в растворе $P_{\text{эф}}$:

$$\Delta V_x = -0,3071 \lg \frac{2,923 + P + P_{\text{эф}}}{2,923 + P_0 (\simeq 0) + P_{\text{эф}}}. \quad (\text{V}, 11)$$

Определив экспериментально ΔV_x для солевого раствора и вставляя в (V, 11) различные соответствующие P и ΔV_x , находим

¹ Tamman G. Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Leipzig, 1907.

по этому уравнению при постоянном x довольно постоянное значение $P_{\text{эф}}$. Эффективное давление при различных P растет с ростом x .

Изучение фазовых диаграмм при высоких давлениях методом сжатий растворов. В соответствии с уравнением Тэйти—Адамса можно использовать для изучения фазовых равновесий измерение сжатий растворов. Проследим это на примере растворов нелетучих солей. Экспериментальные измерения дают величины сжатия $\Delta V_p = V_p - V_0$ для жидкостей и растворов с изменением давления и концентрации, из которых можно найти величины $\Delta \bar{V}_i$ (см. выше уравнение (V, 8)).

Проследим за изменением химического потенциала кристаллического вещества $\mu_2(t)$ с давлением и химического потенциала того же компонента в насыщенном растворе с изменением концентрации и давления. Одинаковые изменения $\mu_2(t)$ и μ_2 при определенных изменениях давления и состава раствора означают, что химические потенциалы $\mu_2(t)$ и μ_2 опять равны, т. е. раствор насыщен твердым веществом и его концентрация есть растворимость при данном давлении.

Сначала можно проследить за изменением μ_2 в насыщенном растворе соли с концентрацией его, измеряя давление насыщенного пара растворителя над растворами, начиная от насыщенных:

$$T = \text{const}; \quad d\mu_1 = RT d \ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}}.$$

Согласно уравнению Гиббса—Дюгема

$$d\mu_2 = -RT \frac{1-x}{x} d \ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}}.$$

Выбирая за начало отсчета состояние насыщенного раствора при нормальном давлении (его можно считать близким к 0), запишем

$$\mu_2(x, 0) - \mu_2(x_{\text{нас}}, 0) = -RT \int_0^{\ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}}} \frac{1-x}{x} d \ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}}.$$

Далее изучаются сжатия растворов с различными постоянными значениями x и определяются величины

$$\mu_2(x, P) - \mu_2(x, 0) = \int_0^P \bar{V}_2 dP,$$

отсюда

$$\mu_2(x, P) - \mu_2(x_{\text{нас}}, 0) = -RT \int_0^{\ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}}} \frac{1-x}{x} d \ln \frac{p_1}{p_{1,\text{нас}}} + \int_0^P \bar{V}_2 dP. \quad (\text{V}, 12)$$

Химический потенциал твердой соли с ростом давления возрастает:

$$\mu_2(\tau)(P) - \mu_2(\tau)(0) = \int_0^P V_2(\tau) dP. \quad (V, 13)$$

Если прирост химического потенциала μ_2 от состояния раствора, насыщенного при малых давлениях, до раствора с некоторым значением x при давлении P равен приросту $\mu_2(\tau)$ твердого вещества от малых давлений до того же P , то раствор находится в равновесии с твердым веществом $\mu_2(\tau) = \mu_2(P, x)$ и растворимость соли при давлении P равна x . Сопоставляя при этих условиях (V, 12) и (V, 13), получаем

$$\begin{aligned} \mu_2(P, x) - \mu_2(\tau)(P) = & -RT \int_0^{\ln \frac{p_1}{p_{1, \text{нас}}}} \frac{1-x}{x} d \ln \frac{p_1}{p_{1, \text{нас}}} + \\ & + \int_0^P [\bar{V}_2 - V_2(\tau)] dP. \end{aligned} \quad (V, 14)$$

Табулируя суммы интегралов правой части при различных x , получаем в столбце с данным значением x строчку с суммой (V, 14), равной нулю при давлении P , отвечающем насыщенному раствору концентрации x . Обратное построение приведет также к нахождению кривой $x=f(P)$. В работах Адамса, Гибсона и других указанным путем построены фазовые диаграммы — изотермы P - x для систем $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 28 изображена изотерма 25°C для системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при давлениях 1—16 кбар (Адамс, 1931). По этой диаграмме чистый лед (модификация VI) образуется при 25°C из чистой воды при $P=9600$ кбар. Эвтектическая точка (лед VI— NaCl) находится приблизительно при 17 000 бар и 25,5% NaCl .

Растворимость NaCl , как и вообще равновесия в конденсированной фазе, сравнительно мало изменяется с давлением. Это правильно при обычных, небольших изменениях давления. Однако при больших изменениях давления оно может сильно влиять на растворимость (и шире, на фазовые равновесия вообще).

Т а б л и ц а 9

Растворимость NH_4NO_3 в воде при 25°C

P , кбар	0	2	4	6	8	10	12
$x_{\text{нас}}$	0,676	0,563	0,473	0,403	0,345	0,297	0,254

В табл. 9 приведены величины растворимости NH_4NO_3 в H_2O при 25°C и различном давлении; растворимость NH_4NO_3 , выраженная в мольных долях, уменьшается в 2,5 раза при росте давления до 12 кбар. Эвтектика наблюдается при $P=12,1$ кбар и $x=0,253$.

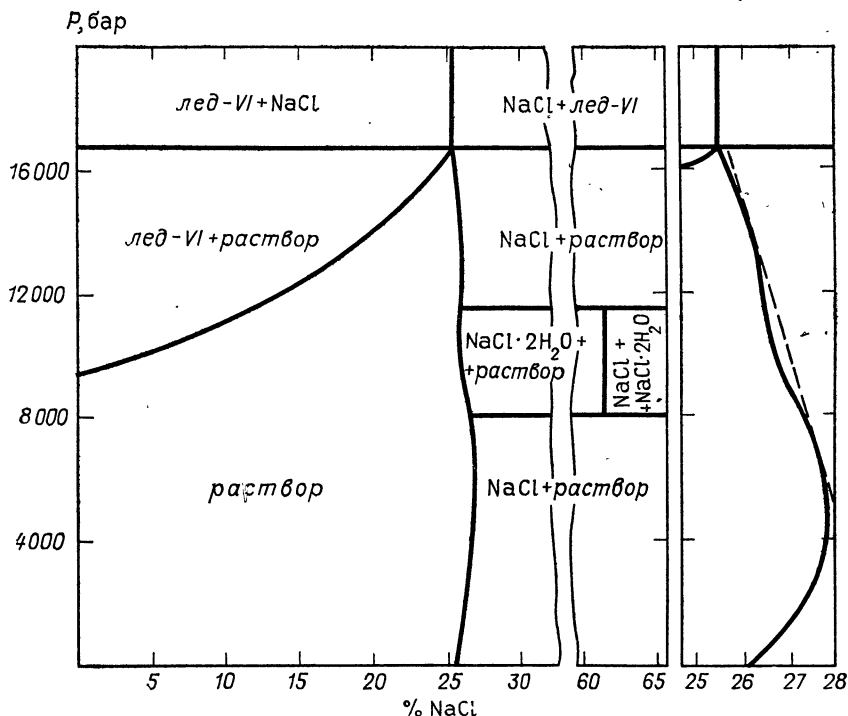


Рис. 28. Фазовая диаграмма — изотерма P - x системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при высоких давлениях

РАССЛАИВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

На рис. 29 приведены схематически графики зависимости активности компонента 2 бинарного раствора от его мольной доли при различной степени отклонения (положительного) от идеальности (прямая $\beta=0$). Мерой отклонения может служить коэффициент $\beta = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x)^2}$, который является параметром семейства кривых $a_2(x)$ на рис. 29.

По мере роста отклонений (например, вследствие уменьшения T) увеличивается кривизна $a_2(x)$ при сохранении линейности на участках $x \rightarrow 0$ (закон Генри) и $x \rightarrow 1$ (закон Рауля). При некоторой критической температуре $T_{кр}$ кривая $a_2(x)$ будет иметь

горизонтальную касательную, а при $T < T_{кр}$ пройдет через два экстремума. В некотором интервале концентраций произойдет расслаивание жидкости.

Энергия Гиббса смешения компонентов ΔG также будет иметь экстремумы (см. рис. 8). В связи с наличием экстремумов два участка кривой $\Delta G(x)$ имеют общую касательную. Между составами, отвечающими двум точкам касания общей касательной (Е и Ж на рис. 8), система образует два жидких слоя.

Рассмотрим некоторые свойства кривой $\Delta G(x)$ такого вида. В точках экстремумов $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{P,T} = 0$. В точках перегиба (А и В на рис. 8) равна нулю вторая производная, причем в промежутке между А и В $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2}\right)_{P,T} < 0$. Так как $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2}\right)_{P,T}$ между двумя

нулевыми значениями проходит, очевидно, экстремум, то в интервале А—В должна найтись точка, в которой $\left(\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial x^3}\right)_{P,T} = 0$ (отвечает экстремуму $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2}\right)_{P,T}$).

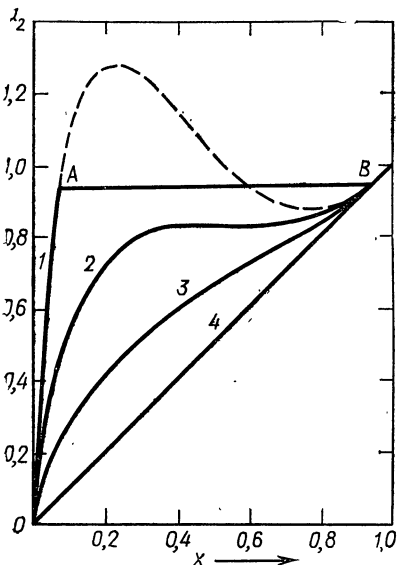
При изменении температуры (обычно, при повышении¹⁾ интервал расслаивания уменьшается, и в критической точке смешения точки перегиба А и В сливаются. Таким образом, в критической точке смешения становятся равными нулю вторая и третья производные энергии Гиббса по мольной доле. Легко видеть, что то же самое будет относиться и к производным изменения энергии Гиббса при смешении (непосредственно измеряемой величины). Действительно:

$$\Delta G_x = G_x - (1-x)G_1^0 - xG_2^0,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_x}{\partial x}\right)_{P,T} = G_1^0 - G_2^0 + \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T}, \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta G_x}{\partial x^3}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 G_x}{\partial x^3}\right)_{P,T}.$$

Рис. 29. Изотермы активности второго компонента $a_2(x)$ при различных отклонениях раствора от идеальности: 1 — 1,25; 2 — 0,87; 3 — 0,50; 4 — 0



¹ Известны случаи сужения интервала расслаивания и при понижении температуры, например система триэтиламин — вода.

Имея в виду, что для идеального раствора

$$\begin{aligned}\Delta G_x^{\text{ид}} &= RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x], \\ \left(\frac{\partial \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x} \right)_{P,T} &= RT \ln \frac{x}{1-x}, \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^2} \right)_{P,T} = \frac{RT}{x(1-x)}, \\ \left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^3} \right)_{P,T} &= -\frac{RT(1-2x)}{(1-x)^2 x^2},\end{aligned}$$

можно выразить вторую и третью производные избыточной величины в критической точке через соответствующие производные $\Delta G_x^{\text{ид}}$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{\text{изб}}}{\partial x^2} \right)_{P,T_{\text{кр}}} &= \left(\frac{\partial^2 \Delta G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^2} \right)_{P,T} = \\ &= -\left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^2} \right)_{P,T} = -\frac{RT_{\text{кр}}}{(1-x)x},\end{aligned}\quad (\text{V}, 15)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{\text{изб}}}{\partial x^3} \right)_{P,T_{\text{кр}}} &= \left(\frac{\partial^3 \Delta G_x}{\partial x^3} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^3} \right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{\text{ид}}}{\partial x^3} \right)_{P,T} = \\ &= \frac{RT_{\text{кр}}(1-2x)}{(1-x)^2 x^2}.\end{aligned}\quad (\text{V}, 16)$$

Теперь можно приложить теорию регулярных растворов к критическим явлениям смешения жидкостей. Для регулярных растворов согласно их термодинамическому определению ($\Delta S^{\text{изб}} = 0$) и уравнению (III, 10)

$$\Delta G_x^{\text{изб}} = \Delta H_x = A \varphi_1 \varphi_2,$$

где

$$A = V_x \left[\left(\frac{\Delta U_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2}{V_2} \right)^{1/2} \right] = V_x (\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Используя наиболее упрощенную форму теории регулярных растворов, будем считать V_x (а значит, и A) независимым от состава и вместо объемных долей используем молярные доли:

$$\begin{aligned}\Delta G_x^{\text{изб}} &= A(1-x)x, \quad \left(\frac{\partial \Delta G_x^{\text{изб}}}{\partial x} \right)_{P,T} = A(1-2x), \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{\text{изб}}}{\partial x^2} \right)_{P,T} &= -2A, \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{\text{изб}}}{\partial x^3} \right)_{P,T} = 0.\end{aligned}$$

Применим эти общие выражения к критической точке смешения с учетом (V, 15) и (V, 16). Получим

$$-\left(\frac{\partial^2 \Delta G_x^{изб}}{\partial x_2^2}\right)_{P,T} = \frac{RT_{кр}}{(1-x)x} = 2A, \quad (V, 17)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_x^{изб}}{\partial x^3}\right)_{P,T} = \frac{RT_{кр}(1-2x)}{(1-x)^2 x^2} = 0. \quad (V, 18)$$

Из (V, 18) получаем для критической точки смешения $x=0,5$. Подставив в (V, 17), получим $2A = \frac{RT_{кр}}{0,25}$, т. е. $A=2 RT_{кр}$, или $A \simeq 4 T_{кр}$ кал/моль.

Качественно это означает, что критическая температура смешения тем больше, чем больше A , а значит, и разность параметров растворимости компонентов $(\delta_1 - \delta_2)$. Для установления количественного соответствия между разностью параметров растворимости компонентов $\delta_1 - \delta_2$ и концентрациями их взаимной растворимости проведем следующие операции.

Имеются два равновесных раствора компонентов 1 и 2 с концентрациями $1-x'$, x' и $1-x''$, x'' соответственно. Активности компонентов в равновесных фазах одинаковы:

$$a'_1 = a''_1; a'_2 = a''_2.$$

Следовательно,

$$\frac{y'_1}{y''_1} = \frac{1-x''}{1-x'}, \quad \frac{y'_2}{y''_2} = \frac{x''}{x'}.$$

Для регулярных растворов

$$\frac{RT}{V_1} \ln y'_1 = \varphi_2'^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad \frac{RT}{V_2} \ln y'_2 = \varphi_2'^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (V, 19)$$

$$\frac{RT}{V_1} \ln y''_1 = \varphi_2''^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad \frac{RT}{V_2} \ln y''_2 = \varphi_1''^2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (V, 19a)$$

Разности двух уравнений для каждого компонента выразятся так:

$$\frac{RT}{V_1} \ln \frac{y'_1}{y''_1} = \frac{RT}{V_1} \ln \frac{1-x''}{1-x'} = (\varphi_2'^2 - \varphi_2''^2) (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (V, 20)$$

$$\frac{RT}{V_2} \ln \frac{y'_2}{y''_2} = \frac{RT}{V_2} \ln \frac{x''}{x'} = (\varphi_1'^2 - \varphi_1''^2) (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (V, 20a)$$

Вычитая (V, 20a) из (V, 20) и подставляя $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$, получим

$$RT \left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{1-x''}{1-x'} - \frac{1}{V_2} \ln \frac{x''}{x'} \right) = (\delta_1 - \delta_2)^2 (\varphi_2'^2 - \varphi_2''^2 - \varphi_1'^2 + \varphi_1''^2) = 2 (\delta_1 - \delta_2)^2 (\varphi_1'' - \varphi_1'). \quad (V, 21)$$

Обычным приемом сопоставления с экспериментом результатов применения теории регулярных растворов для расчета растворимости является сравнение величин параметров растворимости, рассчитанных из кривых взаимной растворимости компонентов, с этими же величинами, найденными экспериментально в опытах по испарению.

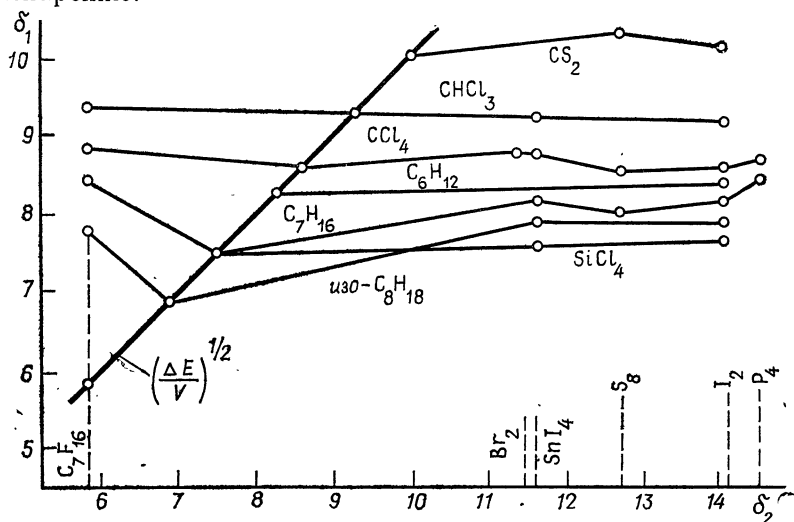


Рис. 30. Сравнение величин параметров растворимости, полученных из измерений растворимости и давления пара растворителя

На рис. 30 приведены результаты такого сравнения для ряда бинарных жидких систем, компоненты которых существенно различаются по свойствам. По оси абсцисс отложены значения параметров растворимости δ_2 растворенных компонентов (они заданы). По оси ординат отложены рассчитанные по кривым растворимости параметры δ_1 ряда растворителей, формулы которых написаны около соответствующих линий графика.

Согласно теории для каждого растворителя во всех бинарных системах должны были бы получаться одинаковые значения δ_1 , лежащие на горизонтальных прямых. Это удовлетворительно выполняется для CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_{12} , SiCl_4 . Для этих растворителей на те же горизонтальные прямые укладываются и «собственные» значения $\delta_1 = \left(\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{V} \right)^{1/2}$ (соединены жирной

прямой на рис. 30). С другой стороны, для парафинов C_7H_{16} и $\text{изо-C}_8\text{H}_{18}$ получаются ломаные линии $\delta_1 = f(\delta_2)$.

Для ряда жидких систем с фторуглеводородами, дающих несимметричные кривые расслаивания, у которых одна из ветвей может быть определена аналитически с хорошей точностью, наблюдается согласование с данными, полученными из давления

пара, в пределах 10—15%, но неравновесное для различных систем.

Еще одним интересным примером является применение теории регулярных растворов к растворимости ртути в жидком фосфоре.

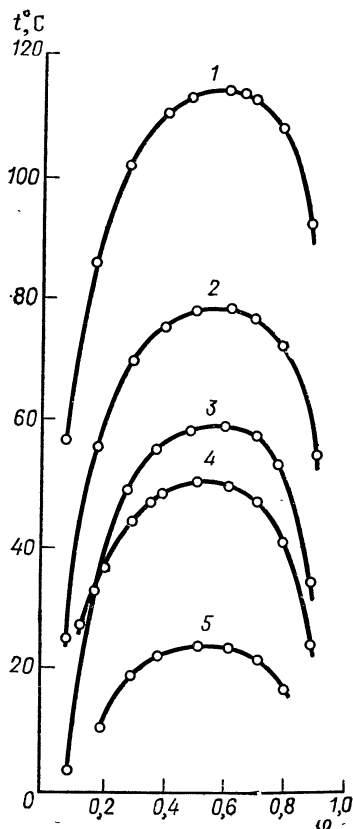


Рис. 31. Кривые расщавления растворов перфтор-*n*-гептана с разными вторыми компонентами (мольно-объемные доли): 1 — C₆H₆; 2 — CHCl₃; 3 — CCl₄; 4 — *n*-C₇H₁₀; 5 — *изо*-C₈H₁₈.

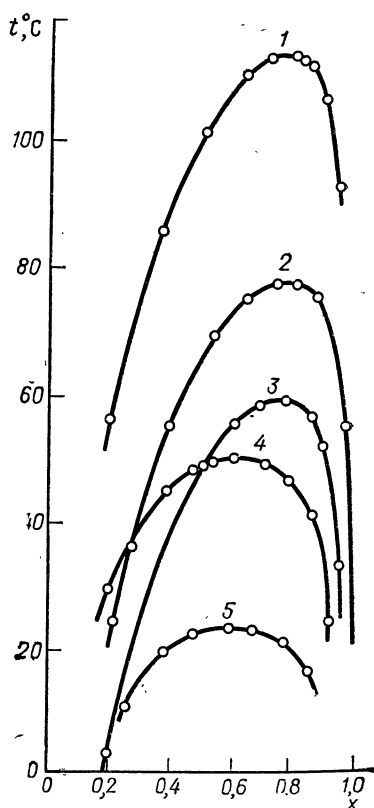


Рис. 32. Кривые расщавления растворов перфтор-*n*-гептана с разными вторыми компонентами (мольные доли): 1 — C₆H₆; 2 — CHCl₃; 3 — CCl₄; 4 — C₇H₁₆; 5 — *изо*-C₈H₁₈.

Используя значения $V_1=70,4$ см³/моль; $V_2=14,8$ см³/моль; $\delta_1=14,5$ (кал/см³)^{1/2}; $\delta_2=30,7$ (кал/см³)^{1/2} (ртуть — компонент 2), можно рассчитать x_2 для $T=320$ К, пренебрегая растворимостью фосфора в ртути, по формуле

$$\ln a_2 = \ln x_2 + \frac{V_2 \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} = 0.$$

Получается значение $x_2=1,4 \cdot 10^{-3}$. Гильдебранд с сотрудниками экспериментально нашли $x_2=1,76 \cdot 10^{-4}$. Для столь различных по своей молекулярной природе веществ и столь малой растворимости расхождение теории с экспериментом меньше, чем на порядок, можно считать не слишком большим. В целом применение теории регулярных растворов дает довольно пестрое согласование с экспериментом по взаимной растворимости жидкостей. Наиболее вероятной причиной является несовершенство модели (см. гл. III).

Следует отметить, что предпочтительно использование мольно-объемных долей φ_i , когда это возможно. На рис. 31 и 32 приведены кривые расслаивания в растворах перфтор-*n*-гептана в различных растворителях, формулы которых приведены около каждой кривой, в координатах температура — объемная (рис. 31) или мольная на (рис. 32) доля. Ожидаемая по теории симметрия кривых расслаивания значительно улучшается при замене мольных долей x на мольно-объемные φ .

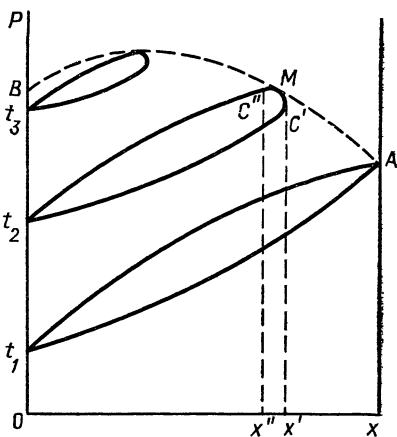


Рис. 33. Фазовые равновесия бинарной системы в критической области

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ

В критической точке однокомпонентной системы имеется одна фаза и нет степеней свободы, а по правилу фаз максимальное число фаз равно $1+2-0=3$. Это расхождение Ван-дер-Ваальса объяснил тем, что помимо двух фаз — жидкой и газообразной, ставших идентичными в критическом состоянии, — реализуется также лабильная промежуточная фаза, соответствующая третьему корню уравнения Ван-дер-Ваальса.

В двухкомпонентной системе увеличение числа компонентов вызывает увеличение числа степеней свободы, следовательно, в критическом состоянии должна появиться одна степень свободы.

На рис. 33 изображено семейство изотерм P - x в интервале температур между критическими температурами чистых компонентов $t_{кр(2)} \leq t \leq t_{кр(1)}$. Такая изотерма представляет собой петлю, ограничивающую область двухфазного равновесия, причем кривые состава пара и жидкости не пересекаются, а непрерывно переходят друг в друга. Семейство изотерм имеет огибающую кривую P - x , которая может быть названа *критической кривой* данной системы. На каждой изотерме этого семейства кривых могут

быть отмечены две особые точки. Одна из них — это точка касания C' вертикальной касательной. Для всех смесей с $x > x'$ при температуре рассматриваемой изотермы t_2 изменение давления не вызовет сжижения газовой смеси и образования второй фазы. Однако при любой более низкой температуре, чем t_2 , та же вертикаль x'' пересечет гетерогенную область и изменение давления приведет к сжижению и образованию двухфазного равновесия. Если выберем состав x'' так, чтобы он отвечал максимуму C'' непрерывной изотермы P - x при t_2 , то в максимуме C'' коннода выражается точкой и равновесные фазы (жидкость — пар) идентичны. Свойства системы в точках C' и C'' являются свойствами однокомпонентной системы в критической точке.

В бинарной системе эти свойства осуществляются для данного состава при различных температурах. Для заданного состава системы x при ее нагревании при постоянном давлении будет достигнута сначала идентичность жидкости и пара (первая критическая температура T'), а при дальнейшем нагревании той же системы — максимальная температура существования фазовых равновесий (вторая критическая температура T''). Очевидно, $T'' > T'$. Две критические точки обычно лежат достаточно близко, расстояние между ними $T'' - T'$ достигает лишь немногих градусов и экспериментальное определение (при повышенных давлениях!) не просто.

Самое наблюдение гетерогенности (т. е. фазовой границы) в системе при критических условиях было бы практически невозможно вследствие крайней затруднительности обеспечить определенный объем, соответствующий критическим константам вещества. Дело упрощается вследствие особых свойств вещества в критическом состоянии.

Рассмотрим для простоты однокомпонентную систему. В критической точке такой системы совпадают три значения объема, соответствующие решениям уравнения Ван-дер-Ваальса, и значение производной $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{кр}} = 0$ или $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\text{кр}} = \infty$; сжимаемость критической фазы очень велика. Достаточно наложение всегда присутствующего поля тяготения, чтобы вызвать следующее изменение объема:

$$dV = -\frac{g}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dh. \quad (\text{V}, 22)$$

Здесь h — высота в поле тяготения; g — ускорение силы тяжести. При $\left(\frac{dV}{dP}\right)_T \rightarrow \infty$ в небольших интервалах h экспериментального сосуда V_x сильно изменяется по высоте h и на некотором уровне достигает величины $V_{\text{кр}}$, где и появляется горизонтальная граница двух фаз.

Изотерма P - x бинарной системы может проходить через экстремум, в котором ветви жидкости и пара соприкасаются.

В этих случаях в критической области возможен разрыв кривой, в пределах которого изменение давления не вызывает фазовых переходов (рис. 34). Очевидно, в этих случаях имеется две пары

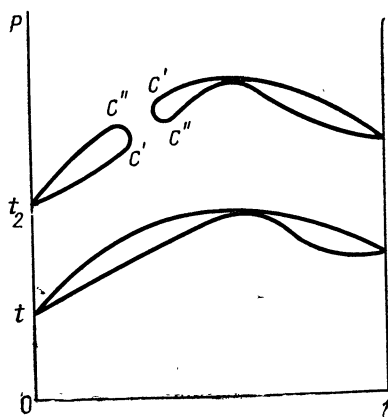


Рис. 34. Критическая кривая бинарного раствора с разрывом

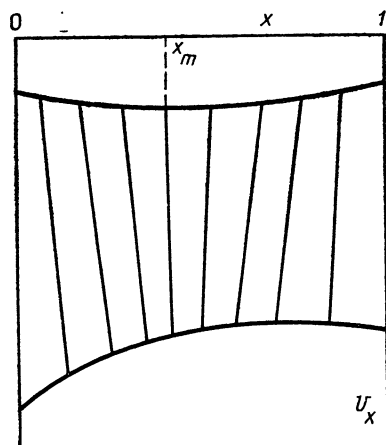


Рис. 35. Диаграмма $V_x - x$ бинарной системы с экстремумом давления

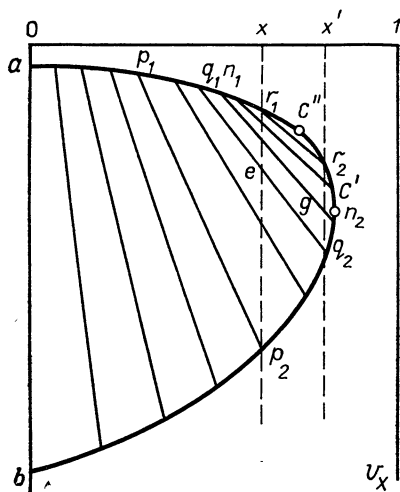


Рис. 36. Обратная конденсация первого рода

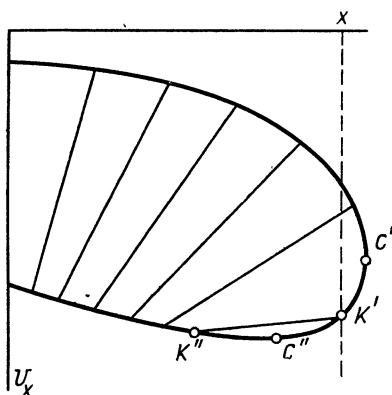


Рис. 37. Обратная конденсация второго рода

критических точек C' и C'' , взаимное расположение которых противоположно у двух различных ветвей изотермы.

Особые явления, наблюдаемые в температурных интервалах $T' \div T''$, так называемые *обратные конденсации*, удобно рассмот-

реть на диаграммах V_x-x , представляющих собой изотермы с переменным давлением насыщенного пара.

На рис. 35 изображены схематически две кривые: верхняя — объемы моля жидкости и нижняя — объемы моля пара как функции состава жидкости при постоянной T .

На рис. 35—38 положительные значения мольных объемов отложены вниз от оси абсцисс. Объемы сосуществующих фаз

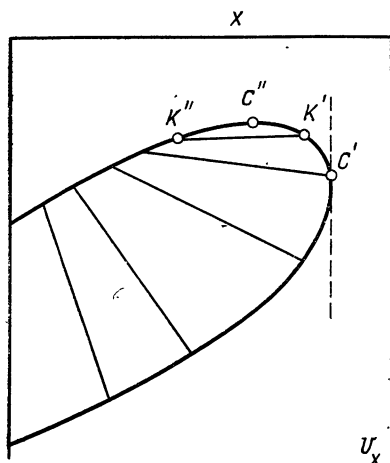


Рис. 38. Баротропное явление в бинарной системе

соединены прямыми коннодами, наклоны коннод регулируются законами Коновалова. Так, при наличии экстремума давления вероятен обратный экстремум на изотермах объема. В этих экстремумах конноды вертикальны (рис. 35) в соответствии с вторым законом Коновалова (равенство состава двух фаз при экстремуме давления). Переход к температурам выше критической температуры для одного из компонентов приводит к смыканию ветвей жидкости и пара и образованию интервала концентраций, в котором отсутствуют фазовые переходы. Имеется также для каждой температуры интервал $C' \div C''$ между первой и второй критическими точками, внутри которого происходит *обратная конденсация* (рис. 36).

Проследим за явлениями, проходящими при изотермическом сжатии смеси газов концентрации x .

При некотором давлении фигуративная точка системы окажется на границе гетерогенной области, на ветви пара (точка p_2). В этот момент в сосуде появится первая капля жидкости, состав которой определяется точкой на ветви жидкости (другой конец ноды, p_1). При дальнейшем сжатии количество жидкости будет увеличиваться по правилу рычага, а составы равновесных жидкости и пара будут двигаться навстречу друг другу по бинодали. Например, когда фигуративная точка системы достигнет точки e , жидкость будет иметь состав, соответствующий точке q_1 , а газ — точке q_2 . При дальнейшем сжатии система придет в точку r_1 , в которой пар почти исчезнет, и при более высоких давлениях система будет представлять собой жидкость.

По-другому происходит конденсация газовой смеси, состав которой x' находится между составами критических точек C'' и C' . В этом случае жидкость появится при достижении точки q_2 . Ее количество сначала увеличивается, а составы жидкости и пара (точки n_1 и n_2 и т. д. на бинодали) перемещаются навстречу друг

другу. Но начиная с некоторого момента количество жидкости вновь начнет уменьшаться и в точке r_2 фигуративная точка системы пересечет опять ветвь пара ($b\ C''C''$). Жидкость при этом исчезнет и газовая фаза сохранится далее до любых давлений. Это явление называется *обратной конденсацией первого рода*. Примером может служить смесь $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CO}_2$ при 105°C и $x=0,41$ (Кюенен, 1907).

Возможно иное, обратное расположение двух критических точек на бинодали. Оно изображено на рис. 37. Здесь сжатие смеси состава x приводит к точке K' бинодали на ветви жидкости и в верхней части сосуда появляется пузырек пара состава K'' .

Затем события развиваются аналогично предыдущему случаю: количество появившейся фазы сначала увеличивается, затем уменьшается и, наконец, эта фаза исчезает, а оставшаяся фаза сохраняется при высоких давлениях. Это—*обратная конденсация второго рода*. Здесь при росте давления появляется, а затем исчезает пар (фигуративная точка системы' дважды пересекает ветвь жидкости). Такая конденсация, по-видимому, имеет место в растворах воды и пропилового спирта. Здесь, как обычно в аналогичных случаях, точки C' и C'' очень близки и наблюдение обратной конденсации затруднено.

Интересное явление обращения фаз наблюдается в системах, где пар может быть удельно тяжелее жидкости и жидкость плавает на паре (рис. 38). Здесь жидкость и пар (разного состава) имеют одинаковую плотность по конноде $K'K''$, и выше этой конноды плотность пара выше плотности жидкости (участок ветви пара $C''K'$). Этот случай наблюдался для смеси водорода и гелия при 253°C и 49 атм. (Камерлинг — Оннес). Это явление называется *баротропным*. Физическим объяснением баротропии в данном случае может служить то, что молекулярная масса водорода вдвое меньше молекулярной массы гелия, но межмолекулярные силы водорода значительно больше таковых для гелия. Поэтому жидкая фаза обогащена водородом и оказывается менее плотной, чем газовая.

Возвращаясь к критическим кривым бинарной системы, рассмотрим систему, где критические температуры чистых компонентов сильно различаются, имеется высокий максимум на критической кривой системы и разрыв этой кривой при высоких давлениях. Можно представить себе, что в такой системе при повышении давления сначала гетерогенные области вблизи чистых компонентов разделяются между собой, затем при более высоких температурах одна из гетерогенных областей исчезнет (выше критической температуры низкокипящего компонента), а область, оставшаяся гетерогенной, отделится от правой оси координат, но внутри диаграммы при температурах, значительно выше критических температур чистых компонентов, останется гетерогенная область, не соприкасающаяся с осями координат. Можно считать обе фазы этой гетерогенной системы газами, равновесными между

собой вдоль горизонтальных коннод-изобар, и определить это явление как расслаивание газовых смесей. Такое явление предсказывалось Ван-дер-Ваальсом как возможное, и было открыто экспериментально И. Р. Кричевским, Д. С. Циклисом и П. Е. Большаковым в 1940 г. Интересно, что несмотря на большое число исследованных газовых систем с расслаиванием не было случаев, чтобы гетерогенная область имела границу при высоких давлениях, т. е. была замкнутой областью.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ГАЗ — ГАЗ

С начала XIX века возникло и окрепло убеждение в том, что газы во всех случаях равномерно смешиваются и равномерная газовая смесь существует равновесно. Только в работах Ван-дер-Ваальса (90-е годы) появились соображения, связанные с близостью между газами при высоких давлениях и жидкостями и утверждавшие возможность гетерогенного равновесия двух газовых фаз.

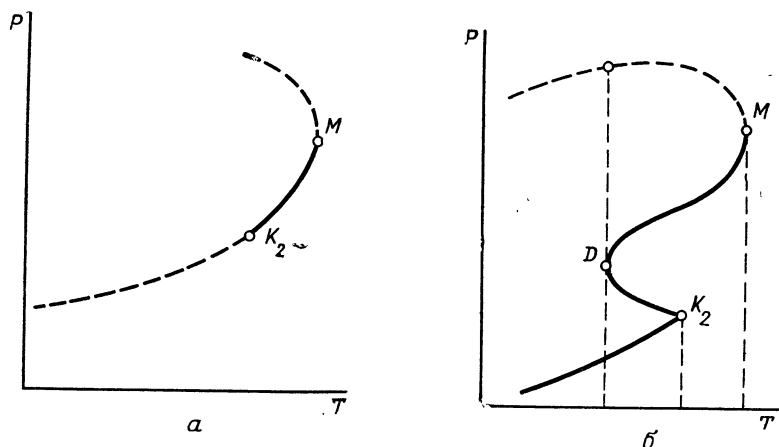


Рис. 39. Два типа равновесий газ — газ по Ван-дер-Ваальсу

После отдельных неуточненных наблюдений (наиболее определенные у Вибе и Гедди, 1937) Кричевский, Циклис и Большаков (1940) показали наличие гетерогенного газового равновесия в системе аммиак—азот при 5000 атм. Вскоре были исследованы и другие системы с двухфазными равновесиями газ—газ. В настоящее время известны десятки систем с подобными равновесиями, большая часть которых изучена в Советском Союзе.

Ван-дер-Ваальс считал возможными два типа равновесий газ—газ в бинарной системе. Эти типы отличаются направлением критической кривой бинарной системы выше критического давления

менее летучего компонента (рис. 39). Первый тип характеризуется тем, что критическая кривая (в координатах давление — температура) идет в сторону высоких температур. Во втором типе эта кривая идет в сторону низких температур и проходит минимум (точка D на рис. 39, б). К первому типу относятся системы с участием гелия. Фазовая диаграмма системы $\text{NH}_3\text{—N}_2$ принадлежит второму типу Ван-дер-Ваальса. В этой системе область газового расслаивания найдена при 90—175°C и при 500—15 000 бар.

На рис. 40 в правом нижнем углу изображены элементы изотерм 90 и 100°C. Это — замкнутые кривые гетерогенных равновесий жидкость—газ бинарной системы выше критической точки более летучего компонента (азота).

Эти кривые имеют разрыв (сравни рис. 34). Выше этих кривых (и по давлению, и по температуре) имеются широкие области фазовых равновесий, изотермы которых изображены на рис. 40. Они не соединяются с изотермами (в правом нижнем углу) при тех же температурах, помещаясь выше их по оси давлений.

Несколько интерполируя, можно наметить изотерму 87°C, на которой кривые равновесия газ—газ (выше по давлению) и равновесия газ—жидкость (ниже по давлению) соприкасаются в двойной гомогенной точке D. В этой точке (на изотерме) имеется один раствор определенного состава и при определенном давлении. При повышении давления кривые фазового равновесия расходятся (см. верхнюю изотерму 90°C). По мере повышения давления два сосуществующих газовых раствора расходятся по составам (точки пересечения изотерм горизонтальной изобарой). Справа — насыщенные газовые растворы азота в аммиаке, слева — насыщенные газовые растворы аммиака в азоте.

При высоких температурах и давлениях не было найдено сближения двух ветвей области расслаивания и замыкания области расслаивания. Отсутствие такого замыкания согласуется также с фактами кристаллизации при достаточно высоких давлениях и равновесия с твердыми фазами в бинарных системах двуокиси углерода с азотом, метаном, этиленом и водородом.

На рис. 41 изображена обобщенная пространственная диаг-

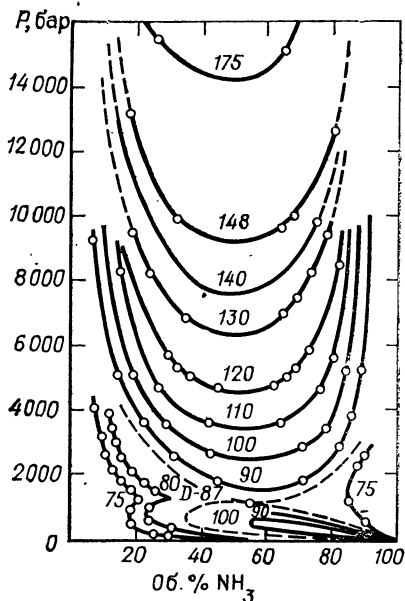


Рис. 40. Равновесие газ—газ в системе $\text{NH}_3\text{—N}_2$

рамма T - P - x того же второго типа, на которой имеется единственная двойная гомогенная точка D . Ниже этой температуры изотермы имеют особые точки S_1 и S_2 — максимумы растворимости газа в жидкости и жидкости в газе (см. разделы о растворимости газа в жидкости при больших давлениях и о растворимости жидкости в газах).

Наличие фазовой границы газ—газ было показано путем визуального наблюдения такой границы и измерения поверх-

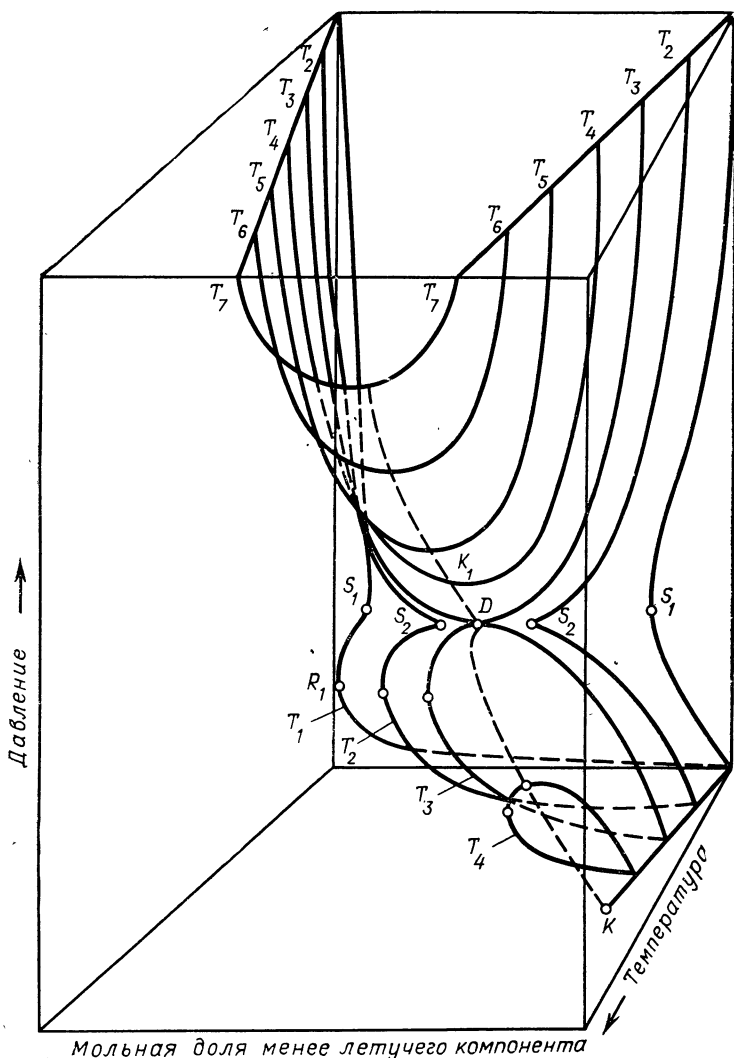


рис. 41. Обобщенная пространственная диаграмма P - T - x второго типа с двойной гомогенной точкой D

ностного натяжения σ методом капиллярного поднятия. Последнее оказалось значительным и увеличивающимся с ростом давления. В связи с этим, очевидно, находится отмеченное быстрое и устойчивое расслоение газовых смесей. В системе гелий — этилен $\sigma = 0,1—0,6$ эрг/см² при 13°C и 350—650 бар.

В расслоившихся системах газ—газ наблюдаются явления баротропии, которым способствует расслоение газов. Так, в тройной системе $\text{NH}_3\text{—N}_2\text{—H}_2$ при 22% H_2 богатая аммиаком фаза имеет большую плотность при давлениях ниже 3500 кг/см²; между 3780 и 3800 кг/см² происходит обращение фаз. Баротропия происходит также в системе вода — аргон при 2600 бар и 350—400°C.

Высказывались мнения о возможности двойного баротропного явления, когда при постоянной температуре после «перевертывания» фаз при дальнейшем увеличении давления может восстановиться первоначальный порядок расположения фаз.

Расслаивание газовой смеси, естественно, может иметь место и в тройных и более сложных системах. Известно, что свойства тройной системы тесно связаны со свойствами образующих ее двойных систем. Например, в пространственной диаграмме тройной системы аммиак—метан—азот, построенной по нескольким изотермам, имеется кривая двойных гомогенных точек, соединяющая две двойные и две тройные гомогенные точки.

Теория подобных диаграмм развита в работах голландских ученых, в основном в работах Кортевега (1889—1891), использовавшего методы топологии для разработки теории складок поверхностей, подвергающихся непрерывному преобразованию. Складки поверхностей F -функции параметров системы отвечают равновесию двух фаз, изменение состава которых определяется касаниями к поверхности плоскостей, катящихся по поверхности.

Эти исследования развиты Ван-дер-Ваальсом и его учениками, результаты изложены в книгах Ван-дер-Ваальса и Констамма¹ и Лоренца².

Для количественных расчетов, основанных на термодинамических закономерностях, необходимо использовать термодинамические признаки критической точки двойной системы:

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0. \quad (\text{V}, 23)$$

Для расчетов по (V, 23) необходимо иметь количественный материал о зависимости парциальных объемов компонентов системы от ее параметров. При отсутствии подробных опытных данных для объемов можно использовать для полуколичественных расчетов уравнение

$$RT \ln f_2 = RT \ln P + RT \ln x_2 + \int_0^P (\bar{V}_2 - V_{\text{ид}}) dP. \quad (\text{V}, 24)$$

¹ См.: Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики, ч. II. М., ОНТИ, 1936.

² См.: Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. М., ОГИЗ, 1946.

Для простейших систем из инертных газов подобные расчеты дали удовлетворительные результаты¹.

Более полный расчет требует использования уравнения состояния, которое для бинарных систем при высоких значениях параметров неизвестно. Приближенные рассмотрения этой проблемы приводят к установлению различных критериев, т. е. правил, соблюдение которых необходимо для возможного расслоения в газовой фазе данной системы. Так, по Креглевскому, газовый раствор рассматривается как регулярный раствор. Чем больше разница в значениях параметров растворимости δ Гилденбранда, тем больше вероятность разделения газовой смеси на две фазы. Креглевский, следуя некоторым отмеченным закономерностям, полагает, что

$$\delta^2 = \frac{3}{2} \frac{RT_{кр}}{V_{кр}} \quad (V,25)$$

и большие разности величин δ компонентов благоприятствуют расслоению. Этот подход часто не оправдывается. Так, смеси N_2-NH_3 не расслаиваются, а смеси N_2-NH_3 расслаиваются, хотя для последних $\Delta\delta^2$ меньше. Эта величина для N_2-CO_2 близка к таковой для N_2-NH_3 , но смесь N_2-CO_2 не расслаивается.

М. И. Темкин предложил критерии возможности расслаивания газового раствора, исходя из уравнения поверхности F Ван-дер-Ваальса. F является функцией объема, температуры и состава фазы: $F=F(V, T, x)$. В уравнение поверхности входят коэффициенты, связывающие константу молекулярного притяжения a с составом фазы (см. уравнение (III, 6a)). Исследование геометрии поверхности F привело М. И. Темкина к следующим критериям образования складки на поверхности, т. е. появления равновесия газ—газ:

1. При $b_{11}=b_{22}$ образование складки возможно, если

$$\frac{1}{2} (a_{11} + a_{22}) - a_{12} > \frac{8}{27} a_{22},$$

т. е. a_{12} должно быть значительно меньше среднего арифметического из a_{11} и a_{22} .

2. При $b_{11} \neq b_{22}$ критерием возможности расслаивания будет

$$a_{11} < 0,053 a_{22}.$$

Критерии Темкина дают во многих случаях правильные результаты, но далеко не всегда.

Рассмотрение описанных явлений как фазовых равновесий газ—газ встречало возражения; ряд авторов рассматривают эти равновесия как равновесия жидкость—газ. Различие в подходах

¹ Prigogine I. Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, 1957.

имеет в данном случае только терминологический характер. Газ при давлениях порядка мегабар безусловно ближе к жидкости, чем к газу при низких давлениях. К нему правильнее было бы применять термин флюид, не принятый в русской терминологии. Если принять, что фазы, существующие при температурах выше критических температур компонентов смеси, являются газами, то и равновесие двух фаз выше критической кривой бинарной смеси следует считать равновесием газ—газ.

Помимо теоретического интереса исследование расслаивания газовых смесей имеет большое практическое значение. Хранение газовых смесей в резервуарах при больших давлениях и последовательный отбор порций смеси требуют подробного знания пределов расслаивания при различных давлениях и температурах.

Высокие давления имеются внутри небесных тел. Возникает вопрос о возможности состояния газовых смесей во внутренних частях больших планет (Юпитер, Сатурн), о взаимодействии смесей CO_2 — H_2O , важных с точки зрения истории земного шара, и другие сходные проблемы.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

Уравнение Ван-дер-Ваальса для бинарных двухфазных систем является общим для этих систем уравнением, охватывающим закономерности равновесий всех двухфазных систем в форме связи между переменным давлением, температурой и составом, выраженным через мольные доли.

Для вывода уравнения Ван-дер-Ваальса необходимо вспомнить некоторые общие отношения для функции $G(P, T, x)$:

$$\begin{aligned} G_x &= (1-x)\mu_1 + x\mu_2 = \mu_1 + x(\mu_2 - \mu_1), \\ \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} &= \mu_2 - \mu_1, \mu_1 = G_x - x\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T}, \\ d\mu_1 &= dG_x - x d\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} dx. \end{aligned} \quad (\text{VI}, 1)$$

Вставляем полный дифференциал $G_x = G_x(P, T, x)$:

$$d\mu_1 = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} dx - x d\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} dx.$$

Развернем полный дифференциал первой производной по составу:

$$d\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} dx.$$

Возвращаемся к полному дифференциалу μ_1 :

$$d\mu_1 = VdP - SdT - x\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial P}\right)_T dP - x\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial T}\right)_P dT - x\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} dx.$$

Заменим вторые производные от G_x по P, T следующим образом:

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V_x}{\partial x}\right)_{P,T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x \partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S_x}{\partial x}\right)_{P,T}$$

и объединим члены с дифференциалами dP и dT соответственно

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= \left[V_x - x\left(\frac{\partial V_x}{\partial x}\right)_{P,T} \right] dP - \left[S_x - x\left(\frac{\partial S_x}{\partial x}\right)_{P,T} \right] dT - \\ &\quad - x\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} dx. \end{aligned} \quad (\text{VI}, 1a)$$

В равновесной двухфазной системе химический потенциал компонента имеет одно и то же значение в двух фазах, и его изменения при одинаковых значениях и одинаковых изменениях независимых переменных P , T и соответствующих изменениях состава dx' и dx'' в двух фазах тоже равны. В то же время молярные величины объемов V'_x и V''_x , энтропий S'_x и S''_x , а также составы x' и x'' различны в двух равновесных фазах (функции величин x' и x'').

Расставим значки ' и '' для двух равновесных фаз:

$$d\mu'_1 = \left[V'_1 - x' \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)' \right] dP - \left[S'_1 - x' \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)' \right] dT - x' \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T} dx',$$

$$d\mu''_1 = \left[V''_1 - x'' \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'' \right] dP - \left[S''_1 - x'' \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)'' \right] dT - x'' \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T} dx''.$$

При смещении равновесия двух фаз' и'' полные дифференциалы $d \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)'$ и $d \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)''$ равны в двух фазах: $d \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)' = d \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)''$.

Эти полные дифференциалы складываются (каждый) из трех частных дифференциалов, суммы которых в двух строчках для $d\mu'$ и $d\mu''$ (в двух фазах) равны. Поэтому в обоих уравнениях безразлично, для какой из двух равновесных фаз подставлять совокупность членов $\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)_{P,T}$, $\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)_{P,T}$ и $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} dx$, но, конечно, следует все эти члены вставлять для одной и той же фазы. Это обстоятельство сильно расширяет область реального применения уравнения Ван-дер-Ваальса, так как для подстановки указанных производных по x из двух сосуществующих фаз можно всегда выбрать ту фазу, где эта подстановка легче осуществима, так как уравнения состояния и закономерности для этой фазы проще и более известны (это часто идеальный газ или предельно-разбавленный раствор).

Для этой фазы можно найти и использовать важное свойство фазы, а именно $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T}$. Например, для идеального раствора:

$$G_x = (1-x)G_1^0 + (1-x) \ln(1-x) + xG_2^0 + x \ln x,$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} \right)_{P,T} &= G_2^0 - G_1^0 - RT \frac{1-x}{1-x} + RT \frac{x}{x} + RT \ln x - RT \ln(1-x) = \\ &= G_2^0 - G_1^0 + RT \ln \frac{x}{1-x}, \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} = \frac{RT}{(1-x)x}. \quad (\text{VI}, 2)$$

Но справедливость и практическое значение уравнения Ван-дер-Ваальса являются всеобщими, и уравнение остается широким.

Приравнивая полные дифференциалы μ'_1 и μ''_1 в двух фазах и учитывая равенство дифференциалов $d\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T}$ в этих фазах, получаем уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\begin{aligned} & \left[V''_x - V'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)_{P,T} \right] dP - \\ & - \left[S''_x - S'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)_{P,T} \right] dT - \\ & - (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} dx = 0. \end{aligned} \quad (\text{VI}, 3)$$

Как уже было выяснено, из фаз, обозначенных значками ' и '', можно избрать любую в зависимости от конкретных обстоятельств для величин $\left(\frac{\partial V_x}{\partial x}\right)_{P,T}$, $\left(\frac{\partial S_x}{\partial x}\right)_{P,T}$, $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T}$ и для дифференциала x в последнем члене, но обязательно одну и ту же для всех этих величин.

Использование уравнения Ван-дер-Ваальса для большого количества частных проблем, которые могут быть охвачены этим уравнением, необязательно. В каждом конкретном частном случае искомые частные решения могут быть извлечены из более узких закономерностей или выведены, исходя из основных уравнений термодинамики. Удобство уравнения Ван-дер-Ваальса заключается в его общности и компактности и особенно в том, что при попытке применить это уравнение к данной конкретной задаче мы выясняем, количественные зависимости каких свойств от параметров системы следует экспериментально изучать или извлечь из молекулярных теорий для конкретного решения поставленной задачи.

Рассмотрим несколько задач, разрешаемых с применением уравнения Ван-дер-Ваальса. Эти задачи выбраны случайно, отчасти с целью осветить некоторые проблемы, не рассмотренные в предыдущем изложении, отчасти, чтобы демонстрировать универсальность этого уравнения.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Однокомпонентная система: $x' = 0$, $x'' = 0$

$$\Delta V dP - \Delta S dT = 0, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{сосущ}} = \frac{\Delta H_x}{T (V''_x - V'_x)}.$$

Физический смысл коэффициентов при дифференциалах в уравнении Ван-дер-Ваальса. Подставим в уравнение (VI, 3) мольные объемы фаз и их производные через парциальные объемы:

$$\begin{aligned} V'_x &= \bar{V}_1 (1 - x') + \bar{V}_2 x', \quad V''_x = \bar{V}''_1 (1 - x'') + \bar{V}''_2 x'', \\ \left(\frac{\partial V'_x}{\partial x} \right)_{P,T} &= \bar{V}_2 - \bar{V}_1, \quad \left(\frac{\partial V''_x}{\partial x} \right)_{P,T} = \bar{V}''_2 - \bar{V}''_1. \end{aligned}$$

Выражение в скобках при дифференциале dP преобразуется в

$$(1-x'')\bar{V}_1'' + x''\bar{V}_2'' - (1-x')\bar{V}_1' - x'\bar{V}_2' - (x''-x')(\bar{V}_2' - \bar{V}_1').$$

После алгебраических преобразований получаем

$$(1-x'')(\bar{V}_1'' - \bar{V}_1') + x''(\bar{V}_2'' - \bar{V}_2') = \Delta V''. \quad (\text{VI},4)$$

Величина $\Delta V''$, которой равен коэффициент при дифференциале давления, имеет следующий смысл. Это — прирост объема при образовании одного моля фазы '' из фазы '.

В соответствии со сказанным выше можно было вставить в (VI, 3) и $\left(\frac{\partial V_x}{\partial x}\right)_{P,T}'$, тогда мы получили бы в качестве коэффициента при dP величину $\Delta V'$, соответствующую переходу одного моля фазы '' в фазу '.

Очевидно, аналогичный смысл имеет коэффициент в уравнении Ван-дер-Ваальса при дифференциале температуры. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в короткой форме

$$\Delta V'' dP - \Delta S'' dT - (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T} dx' = 0,$$

или

$$\Delta V' dP - \Delta S' dT - (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T} dx'' = 0, \quad (\text{VI},5)$$

где

$$\Delta \Phi' = (1-x')(\bar{\Phi}_1' - \bar{\Phi}_1'') + x'(\bar{\Phi}_2' - \bar{\Phi}_2'') \quad (\text{VI},4a)$$

(Φ в данном случае обозначает S или V).

Равновесие твердой фазы с жидкой. Рассмотрим равновесие твердой фазы (') с жидким раствором (') при постоянном давлении. a_1 и a_2 — активности; γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности компонентов в жидком растворе. Выразим $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)''_{P,T}$:

$$G_x = (1-x)G_1^0 + xG_2^0 + RT[(1-x)\ln a_1 + x\ln a_2],$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{P,T} &= G_2^0 - G_1^0 + RT(\ln a_2 - \ln a_1) + \\ &+ RT\left[(1-x)\frac{\partial \ln a_1}{\partial x} + x\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right]. \end{aligned}$$

Квадратная скобка равна нулю в соответствии с основным уравнением парциальных величин (I, 10). Снова дифференцируем по составу:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} &= RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x} - \frac{\partial \ln a_1}{\partial x}\right) = \\ &= RT\left(\frac{1}{x} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} + \frac{1}{1-x} - \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}\right). \end{aligned}$$

Выразим $\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x}$ через $\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x}$ и подставим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} &= \frac{RT}{x(1-x)} + RT \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \left(1 + \frac{x}{1-x} \right) = \\ &= \frac{RT}{x(1-x)} + \frac{RT}{1-x} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{VI},6)$$

Используем уравнение Ван-дер-Ваальса в форме (VI, 5) и решим его относительно $\left(\frac{\partial x''}{\partial T} \right)_P$:

$$\left(\frac{dx''}{dT} \right)_P = \frac{\Delta S'}{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T}}.$$

Подставив в это выражение (VI, 6), получаем

$$\left(\frac{dx''}{dT} \right)_P = \frac{(1-x'') \Delta S'}{RT (x'' - x') \left[\frac{1}{x''} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)''_{P,T} \right]}. \quad (\text{VI},7)$$

Предположим сначала, что твердая фаза представляет собой индивидуальное вещество (в растворе это второй компонент). Тогда $x'=1$ и (VI, 7) переходит в уравнение

$$\left(\frac{\partial x''}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S'}{RT \left[\frac{1}{x''} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)_{P,T} \right]}$$

или, учитывая, что $\Delta S' = -\frac{\bar{Q}_2}{T}$ и $\frac{\partial \ln x}{\partial x} = \frac{1}{x}$,

$$\left(\frac{dx''}{dT} \right)_P = \frac{\bar{Q}_2}{RT^2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x} \right)''_{P,T} \right]}.$$

Полученное уравнение идентично с выведенным в гл. V уравнением (V, 2). Для идеального раствора оно переходит в уравнение Шредера (V, 3).

Практически важно рассмотреть равновесие между твердой фазой и жидкой в бинарной системе, в которой концентрации второго компонента малы в обеих фазах. Перепишем уравнение (VI, 3) при постоянном давлении, используя значения производных и dx сначала для одной, а потом для другой фазы:

$$-\left[S''_x - S'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)'_{P,T} \right] dT - (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T} dx' = 0, \quad (\text{VI},8)$$

$$-\left[S''_x - S'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)''_{P,T} \right] dT - (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T} dx'' = 0. \quad (\text{VI},8a)$$

Деля (VI, 8) на (VI, 8a) и подставляя (VI, 6), получаем

$$\frac{S'_x - S'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)'_{P,T}}{S''_x - S'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)''_{P,T}} = \frac{(1 - x'') \left[\frac{1}{x'} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)'_{P,T} \right] dx'}{(1 - x') \left[\frac{1}{x''} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)''_{P,T} \right] dx''}. \quad (\text{VI,9})$$

Если обе фазы являются разбавленными растворами, то

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)'_{P,T} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)''_{P,T} = 0, \quad 1 - x' \simeq 1 - x'' \simeq 1.$$

Кроме того, $\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)'_{P,T} \simeq \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} \right)''_{P,T}$ и числитель и знаменатель левой части (VI, 9) приблизительно одинаковы. Тогда

$$\frac{dx''}{x''} = \frac{dx'}{x'}, \quad d \ln x'' = d \ln x', \quad \ln x' = \ln x'' + \ln K, \quad K = \frac{x'}{x''}.$$

K — коэффициент распределения компонента 2 между твердым и жидким растворами:

$$x' = x''K, \quad x'' - x' = x''(1 - K).$$

Для разбавленного раствора (VI, 6) переходит в (VI, 2). Поэтому при $dP=0$ (VI, 5) можно переписать в виде

$$\Delta S' dT = x''(1 - K) \frac{RT}{x''(1 - x'')} dx''. \quad (\text{VI,10})$$

Согласно (VI, 4a), для разбавленного раствора получим

$$\Delta S' = (1 - x')(\bar{S}'_1 - \bar{S}''_1) + x'(\bar{S}'_2 - \bar{S}''_2) \simeq \bar{S}'_1 - \bar{S}''_1 = -\frac{L_1^0}{T}, \quad (\text{VI,11})$$

где L_1^0 — теплота плавления растворителя. Подставив (VI, 11) в (VI, 10), сократив x'' и учтя, что $1 - x'' \simeq 1$, получим

$$-dT = (1 - K) \frac{RT^2}{L_1^0} dx''. \quad (\text{VI,12})$$

Уравнение (VI, 12) выражает криоскопический закон для случая образования твердого раствора. При $K=0$ получается «обычная» формула криоскопии (при выделении в твердую фазу чистого растворителя). При $K>0$ возможны следующие случаи:

1. $K<1$ ($x'<x''$). Криоскопическая константа и понижение температуры меньше, чем в случае выделения чистого растворителя.

2. $K=1$; $1-K=0$; $dT=0$. Криоскопическая константа равна нулю. Понижения температуры плавления нет.

3. $K > 1$ ($x' > x''$). Температура плавления раствора выше, чем для чистого растворителя и возрастает с увеличением концентрации раствора. Примерами такого случая могут служить растворы титана в золоте, β -нафтола в нафталине и т. д.

Законы Коновалова. Рассматриваем изотермическое равновесие жидкого раствора ($'$) и пара ($''$). Из (VI, 3) имеем

$$[V_x'' - V_x' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'_{P,T}] dP = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)'_{P,T} dx', \quad (\text{VI}, 13)$$

$$\left(\frac{dP}{dx'} \right)_T = \frac{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T}}{V_x'' - V_x' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'_{P,T}}. \quad (\text{VI}, 14)$$

Вдали от критических условий $V_x'' \gg V_x'$. Это неравенство определяет знак знаменателя (VI, 14), так как изменение объема жидкого раствора с изменением состава пренебрежимо мало по сравнению с разностью мольных объемов пара и жидкости. $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T} > 0$ для всех стабильных фаз. Тогда $\left(\frac{dP}{dx'} \right)_T > 0$

при $x'' > x'$ и $\left(\frac{dP}{dx'} \right)_T < 0$ при $x'' < x'$ (I закон Коновалова).

$\left(\frac{dP}{dx'} \right)_T = 0$ при $x'' = x'$ (II закон Коновалова).

Отметим, что вблизи критической температуры мольные объемы фаз близки и условие $V_x'' \gg V_x'$ нарушается. Знаменатель (VI, 14) может оказаться отрицательным и I закон Коновалова будет нарушен.

Для вывода III закона Коновалова в изотермических условиях решим (VI, 13) относительно $\left(\frac{dx'}{dP} \right)_T$

$$\left(\frac{dx'}{dP} \right)_T = \frac{V_x'' - V_x' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'_{P,T}}{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T}}$$

и аналогично

$$\left(\frac{dx''}{dP} \right)_T = \frac{V_x'' - V_x' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)''_{P,T}}{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T}}.$$

Имея опять в виду, что $V_x'' \gg V_x'$ и $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)'_{P,T} > 0$, получаем, что если $\left(\frac{dx'}{dP} \right)_T > 0$, то и $\left(\frac{dx''}{dP} \right)_T > 0$ (III закон Коновалова).

Для изобарических условий удобно использовать уравнение Ван-дер-Ваальса в краткой форме. Из (VI, 5) получим

$$\left(\frac{dx'}{dT}\right)_P = - \frac{\Delta S''}{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)'_{P,T}}, \quad (\text{VI}, 15)$$

$$\left(\frac{dx''}{dT}\right)_P = \frac{\Delta S'}{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)''_{P,T}}, \quad (\text{VI}, 15a)$$

где $\Delta S''$ — энтропия образования моля пара из жидкости, а $\Delta S'$ — энтропия образования моля жидкости из пара. $\Delta S'' > 0$; $\Delta S' < 0$. Знаки знаменателей правых частей (VI, 15) и (VI, 15a) одинаковы, так как $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0$ для любой стабильной фазы. Следовательно, $\left(\frac{dx'}{dT}\right)_P$ и $\left(\frac{dx''}{dT}\right)_P$ имеют одинаковый знак (III закон Коновалова).

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса для раствора постоянного состава. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для жидкого раствора (') в равновесии с паром (') в короткой форме:

$$\Delta V'' dP - \Delta S'' dT - (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)' dx' = 0.$$

Если состав раствора постоянен, то $dx' = 0$ и

$$\Delta V'' dP - \Delta S'' dT = 0, \quad (\text{VI}, 16)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x'} = \frac{\Delta S''}{\Delta V''} = \frac{Q''}{T \Delta V''}.$$

Производная $\frac{dP}{dT}$ здесь выражает изменение давления с изменением температуры при постоянстве состава раствора. Величины $\Delta V''$ и $\Delta S''$ относятся к изменениям объема и энтропии при образовании одного моля пара из бесконечно большого объема раствора.

Первый закон Вревского. Теперь используем вторую строку (VI, 5):

$$\Delta V' dP - \Delta S' dT - (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)''_{P,T} dx'' = 0.$$

Разделим ее на dT :

$$\Delta V' \frac{dP}{dT} - \Delta S' - (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)''_{P,T} \frac{dx''}{dT} = 0.$$

Рассматриваем случай постоянства состава раствора ($dx'=0$), для которого справедливо уравнение (VI, 16). Тогда

$$\Delta V' \frac{\Delta S''}{\Delta V''} - \Delta S' = (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)''_{P,T} \left(\frac{dx''}{dT} \right)_{x'}. \quad (\text{VI}, 17)$$

Если считать газовую фазу идеальной газовой смесью, то, согласно закону Авогадро, $\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = V''$. Подставив это выражение в (VI, 4) и (VI, 4а), получим

$$\Delta V'' = V'' - V'_x - (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'_{P,T},$$

$$\Delta V' = V'_x - V''.$$

Вдали от критических условий $V'' \gg V'_x$ и $V'' \gg (x'' - x') \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)'$. Поэтому можно считать, что $\Delta V' \simeq -\Delta V''$. Кроме того, согласно (VI, 2),

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} = \frac{RT}{x''(1-x'')}.$$

Тогда вместо (VI, 17) получаем

$$\left(\frac{dx''}{dT} \right)_{x'} = \frac{(\Delta S'' - \Delta S') x'' (1 - x'')}{RT (x'' - x')}. \quad (\text{VI}, 18)$$

$\Delta S'' + \Delta S'$ преобразуется к виду

$$\Delta S'' + \Delta S' = (x'' - x') [\bar{S}_2'' - \bar{S}_2' - (\bar{S}_1'' - \bar{S}_1')] = (x'' - x') \frac{\bar{Q}_2^{\text{исп}} - \bar{Q}_1^{\text{исп}}}{T}.$$

Окончательно получаем

$$\left(\frac{dx''}{dT} \right)_{x'} = \frac{x''(1-x'')(\bar{Q}_2^{\text{исп}} - \bar{Q}_1^{\text{исп}})}{RT^2}. \quad (\text{VI}, 19)$$

Уравнение (VI, 19) показывает, что при постоянном составе раствора производная мольной доли второго компонента в паре имеет тот же знак, что разность теплот испарения второго и первого компонентов (I закон Вревского).

Осмотическое давление. *Осмотическим давлением* называется дополнительное давление, прилагаемое к раствору, при котором растворитель оказывается в равновесии с раствором (через полупроницаемую перегородку).

Для рассмотрения осмотического давления удобно использовать не само уравнение Ван-дер-Ваальса, а выражение для $d\mu_1$ (VI, 1а), полученное в процессе вывода (VI, 3).

Растворитель находится под постоянным давлением P_0 (например, атмосферным). Раствор отделен от него полупроницаемой

перепоной и находится под некоторым избыточным давлением. Равновесие осуществляется при постоянной температуре. Для растворителя $d\mu_1 \equiv 0$, а для раствора из (VI, 1a) получаем

$$d\mu_1 = \left[V_x - x \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)_{P,T} \right] dP - x \left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} dx = 0.$$

Разделим переменные и проинтегрируем левую часть в пределах от P_0 до P , а правую — от 0 до x в области малых концентраций x . Пределы интегрирования соответствуют друг другу, так как при атмосферном давлении P_0 в равновесии с чистым растворителем может находиться только чистый растворитель ($x=0$).

В разбавленном растворе $V_x - x \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right) = \bar{V}_1 \simeq V_x$ и $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T} \simeq \frac{RT}{x(1-x)}$. Поэтому

$$V_x dP = \frac{xRT}{x(1-x)} dx, \quad V_x(P - P_0) = -RT \ln(1-x),$$

$$P - P_0 = -\frac{RT}{V_x} \ln(1-x) \simeq \frac{RTx}{V_x} = cRT. \quad (\text{VI}, 20)$$

Уравнение (VI, 20) представляет собой уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления. Более точное решение задачи (и для более широкого интервала концентраций) требует знания величин $\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2} \right)_{P,T}$ и $\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)_{P,T}$ для конкретного раствора.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В этой и следующих главах будем рассматривать твердые системы. При этом мы ограничимся двухкомпонентными (бинарными) системами для простоты и удобства изложения. Обобщение положений и закономерностей, действительных для бинарных систем, на многокомпонентные в принципе возможно и часто используется для тройных систем, но в ряде случаев требует учета конкретного фазового состава системы и всегда связано с усложнением аппарата.

Мы ограничимся также рассмотрением в основном металлических систем как модельных, для которых разрабатывалась теория. Это ограничение не нарушает общности, так как результаты могут быть применимы и к неметаллическим (окисным, халькогенидным и др.) системам.

Диаграммы состояния бинарных систем при температурах ниже солидуса и постоянном давлении могут содержать гомогенные (бивариантные) области первичных твердых растворов и промежуточных фаз переменного состава и гетерогенные (моновариантные) области двухфазного равновесия. При некоторых определенных «стехиометрических» составах в пределах областей гомогенности возможно появление особенностей на кривых зависимостей различных свойств от состава (сингулярные точки).

КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Целесообразно кратко рассмотреть классификацию твердых фаз в бинарных металлических системах и некоторые факторы, влияющие на положение границ областей их гомогенности.

Растворы, области гомогенности которых на диаграмме состояния начинаются от чистого компонента ($x_2=0$), часто называют первичными твердыми растворами. Различают первичные твердые растворы внедрения и замещения. Первые образуются за счет внедрения атомов второго компонента в междоузлия кристаллической решетки растворителя. При этом сохраняется тип кристаллической структуры растворителя. Растворенные атомы статистически распределяются в междоузлиях. Для обра-

зования твердого раствора внедрения необходимо, чтобы атомы растворенного компонента имели значительно меньшие размеры, чем атомы растворителя. Это соблюдается, например, в растворах водорода, углерода, азота в металлах. Как правило (за исключением растворов водорода в некоторых металлах), растворы внедрения имеют небольшие области гомогенности, растворимость ограничивается несколькими процентами, увеличиваясь с повышением температуры. Поэтому растворы внедрения обычно удовлетворительно подчиняются законам предельно-разбавленных растворов (коэффициент активности растворенного компонента слабо зависит от состава раствора).

Более распространенным случаем являются растворы замещения, которые образуются заменой атомов растворителя в нормальных узлах его кристаллической решетки атомами растворенного компонента. Тип структуры сохраняется и в этом случае, а параметры решетки изменяются с изменением состава тем сильнее, чем больше различаются размеры атомов растворенного компонента и растворителя.

Для металлов и первичных твердых металлических растворов наиболее характерны три типа кристаллической структуры: объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и плотноупакованная гексагональная (или гексагональная компактная, ГК).

Для первичных твердых растворов замещения характерны, в общем, более протяженные области гомогенности, чем для растворов внедрения. На предельную растворимость одного компонента в другом влияет ряд факторов. Если кристаллические структуры чистых компонентов принадлежат к одному и тому же типу, то в принципе могут образоваться непрерывные ряды твердых растворов замещения во всем интервале концентраций, например в системах медь—никель, серебро—золото и др. Если же кристаллические структуры компонентов различны, то даже при прочих благоприятных условиях все же происходит разрыв растворимости, связанный с фазовым переходом от фазы с одним типом структуры к фазе — с другим. Интересным примером такого случая может служить система железо—кобальт, диаграмма состояния которой приведена на рис. 42. Кобальт в интервале от 420°C до температуры плавления имеет ГЦК структуру; железо имеет ГЦК структуру в интервале от 910 до 1392°C, а при температурах ниже 910°C — ОЦК структуру.

В интервале температур, в котором компоненты имеют структуры одного и того же типа (ГЦК), наблюдается неограниченная

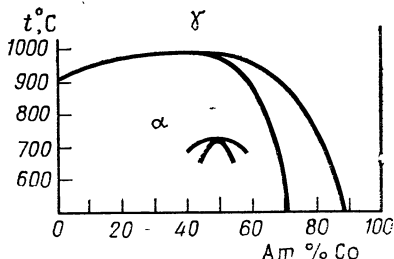


Рис. 42. Участок диаграммы состояния системы железо—кобальт

взаимная растворимость, в то время как при более низких температурах различие типов структуры (ГЦК и ОЦК) приводит к появлению разрыва растворимости и наличию двухфазной области шириной ~ 15 ат. %.

Существенным фактором, влияющим на растворимость в твердом состоянии, является объемный фактор. Если атомы растворителя и растворенного компонента сильно различаются по размерам, то при замещении атомов растворителя атомами другого компонента в решетке возникают напряжения, которые влияют на свойства твердых растворов (например, увеличивается твердость, уменьшается электропроводность и т. д.) и могут приводить к их неустойчивости. При увеличении концентрации растворенного компонента или понижении температуры в системе могут возникать области разрыва растворимости, обычно расширяющиеся с понижением температуры.

Известный английский металлофизик Юм-Розери предложил эмпирическое правило, согласно которому объемный фактор является благоприятным для взаимной растворимости компонентов, если их атомные диаметры различаются не больше, чем на 14—15%. В таком случае (при прочих благоприятных условиях) взаимная растворимость компонентов может быть неограниченной. Правило Юм-Розери носит приближенный характер. В связи с этим надо отметить два обстоятельства.

Во-первых, надо договориться о способе определения величины атомного диаметра. Юм-Розери предложил использовать в качестве такового межатомное расстояние в решетке чистого компонента. Однако следует иметь в виду, что межатомные расстояния зависят от характера и энергии межатомного взаимодействия, и в решетке твердого раствора благодаря изменению потенциального поля могут значительно отличаться от расстояния в кристалле чистого компонента. Следовательно, предложенный Юм-Розери способ выбора величины атомного диаметра годится лишь для приблизительной оценки объемного фактора. Кроме того, в некоторых случаях в решетке одного и того же кристалла имеется несколько различных расстояний между атомами одного и того же элемента (например, в решетке металлического галлия)¹.

Во-вторых, упругая энергия искажения, приводящая к неустойчивости решетки твердого раствора и его распаду на две фазы, зависит не только от относительной величины атомных диаметров компонентов, но и от их упругих свойств. Чем больше энергия межатомного взаимодействия в кристалле металла, тем, вообще говоря, больше модуль упругости при сдвиге, выше температура

¹ Обсуждение различных способов оценки размеров атомов с использованием атомных объемов, кратчайших межатомных расстояний и параметров решетки можно найти в кн.: Физическое металловедение, т. 1. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1967, с. 163—178.

плавления и меньше сжимаемость, а также меньше растворимость другого компонента в этом металле. Так, в системе золото — никель максимальная температура распада твердого раствора смещена в сторону большей концентрации более тугоплавкого никеля, имеющего большую энергию решетки. Никель, железо и другие металлы, имеющие высокие модули упругости и низкие сжимаемости, образуют непрерывные области твердых растворов только с компонентами, с которыми различие в атомных диаметрах не превышает 8—10%. В то же время для обладающих высокой сжимаемостью селена и теллура известна непрерывная взаимная растворимость, несмотря на разницу в атомных диаметрах $\sim 17\%$.

Наличие напряжений в кристалле повышает энергию раствора по сравнению с энергией смеси свободных компонентов. Вместе с тем возможен и противоположный случай — экзотермическое взаимодействие между атомами компонентов, понижающее энергию системы. Если энергия взаимодействия не слишком велика, то она лишь стабилизирует твердый раствор (например, компенсируя наличие напряжений), не уменьшая взаимной растворимости компонентов. Однако если она велика, то появляется тенденция к образованию промежуточных соединений. Об-

разование в системе промежуточных соединений с собственной структурой, отличной от структур компонентов, несовместимо с неограниченной взаимной растворимостью (по крайней мере по той же причине, по которой невозможна полная взаимная растворимость компонентов, обладающих различными собственными структурами). В таком случае ширина областей гомогенности первичных твердых растворов зависит от стабильности промежуточной фазы. Зависимость растворимости от стабильности промежуточной фазы (от ее энергии Гиббса) можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 43.

Предположим, что график зависимости энергии Гиббса твердого раствора от состава представляет собой кривую с одним минимумом (что, вообще говоря, не обязательно). На рис. 43 — это кривая P . Энергия Гиббса промежуточной фазы представлена на рисунке кривой Q .

Рассмотрим в системе 1—2 состав, выражаемый значением атомной доли второго компонента, равным x' . Твердый раствор

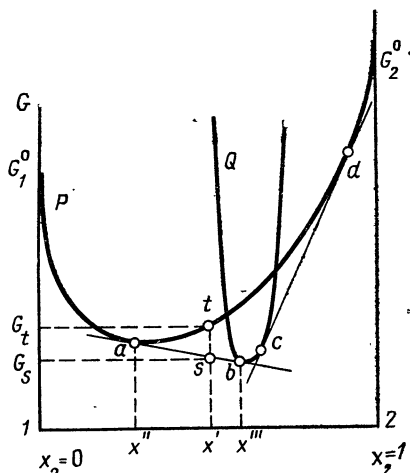


Рис. 43. Зависимость областей существования твердых растворов от стабильности промежуточной фазы

этого состава (фигуративная точка t) имеет энергию Гиббса, равную G_t . В то же время двухфазная смесь раствора состава x'' и промежуточной фазы состава x''' того же валового состава x' (фигуративная точка s) имеет меньшую энергию Гиббса, G_s . Значит раствор состава x' нестабилен по отношению к смеси фаз. Его распад на две фазы будет самопроизвольным процессом. Граница области существования первичного твердого раствора второго компонента в первом определяется абсциссой точки касания кривой P и общей касательной (ab) к кривым P и Q .

Чем стабильнее промежуточная фаза (ниже кривая Q), тем левее сдвигается точка касания (a) и, следовательно, тем меньше будет предельная концентрация второго компонента в твердом растворе. Аналогичное рассуждение можно провести относительно второй общей касательной (cd) к кривым P и Q . Абсцисса точки касания ее с кривой P определяет предельную концентрацию компонента 1 в первичном твердом растворе на основе компонента 2.

Более подробное рассмотрение первичных твердых растворов металлов выходит за рамки этой книги и может быть найдено в курсах металловедения. Мы не будем также рассматривать вопросы строения промежуточных соединений в металлических системах, а ограничимся некоторыми общими замечаниями о типах промежуточных соединений, их составе и областях гомогенности.

Опыт показывает, что состав промежуточных соединений в металлических системах (или «интерметаллических соединений») далеко не всегда отвечает тому, который можно было бы ожидать, исходя из обычных значений валентностей элементов. Это находится в соответствии с особенностями химической связи в металлических системах.

Металлическую связь можно представить себе как связь, возникающую за счет сил притяжения между решеткой из положительно заряженных ионов и окружающим их газом «свободных» электронов.

Когда мы говорим об ионах в решетке металла, следует иметь в виду, что ионы далеко не всегда имеют максимально возможный для данного элемента заряд. Больше того, средний заряд их не обязательно является целочисленным, т. е. происходит «частичная» ионизация, степень которой и пространственное расположение частиц в конечном счете определяются минимумом энергии системы, состоящей из всех атомных остовов и всех электронов. Это не означает, конечно, что каждый атом может потерять при ионизации дробное число электронов, но различные атомы одного сорта могут ионизироваться в разной степени, в результате чего в среднем степень ионизации может оказаться нецелочисленной.

Возможность различной степени ионизации атомов при образовании промежуточных фаз тесно связана с вариациями их

состава, т. е. совершенно не обязательно определенные целочисленные соотношения между количествами атомов компонентов в интерметаллическом соединении.

Межатомное взаимодействие в кристаллах промежуточных соединений необязательно является чисто металлическим по своей природе. Характер межатомного взаимодействия в различных системах (а иногда и в одной и той же системе, но при различных концентрациях компонентов) может существенно различаться. В связи с этим будут различными также структура, ширина областей гомогенности и свойства промежуточных соединений. Не рассматривая этого вопроса сколько-нибудь подробно, укажем только на основные качественные закономерности.

Промежуточные фазы, характер взаимодействия в которых близок к чисто металлическому, обычно имеют плотноупакованные структуры с высокими координационными числами, широкие (порядка нескольких атомных процентов) области гомогенности и весь комплекс типично металлических свойств (высокая электропроводность металлического типа, пластичность и т. д.). Примерами таких фаз могут служить латуни в системе медь—цинк; родственные им фазы с аналогичной структурой в системах, одним из компонентов которых являются медь, серебро, золото (иногда никель, кобальт, железо), а другим компонентом — цинк, кадмий, алюминий и другие, широко распространенные в металлических системах фазы Лавеса со структурами типов $MgCu_2$, $MgNi_2$ и $MgZn_2$, а также некоторые группы фаз в системах, образованных переходными металлами между собой.

Противоположным случаем является образование промежуточных соединений с существенно неметаллическим (ионным, ковалентным или смешанным ионно-ковалентным) характером межатомного взаимодействия. Такие фазы образуются в системах, компоненты которых сильно различаются по положению в Периодической системе Д. И. Менделеева и по свойствам. Для них характерны не слишком компактные структуры (координационные числа 4—6), узкие области гомогенности, ширина которых часто не превышает чувствительности методов анализа, неметаллические свойства (низкая электропроводность, хрупкость и т. д.). Структура и свойства фаз с неметаллическим характером межатомного взаимодействия весьма близки к таковым для солей. Поэтому такие фазы иногда называют «солеподобными». Состав солеподобных интерметаллических соединений обычно соответствует нормальным валентностям элементов.

Примерами интерметаллических соединений с преимущественно неметаллическим характером межатомного взаимодействия могут служить фазы со структурой типа антифлюорита в системах магний—свинец (олово, германий), полупроводники групп $A^{II} B^V$ и $A^{II} B^{VI}$ ($InAs$, $CdSe$ и т. д.) и ряд других фаз.

Многие реальные случаи являются промежуточными между этими двумя крайними. Даже в пределах одной и той же систе-

мы, а иногда и фазовой области, характер межатомного взаимодействия может существенно изменяться.

Интересным примером группы изоструктивных фаз с сильно изменяющимся характером межатомного взаимодействия являются фазы со структурой типа арсенида никеля. Эти фазы образуются, как правило, в системах, где одним из компонентов является переходный элемент с недостроенной *d*-оболочкой, а другим — элемент главной подгруппы IV—VI групп периодической системы («полуметаллы», халькогены). Недостроенность *d*-оболочки атомов переходных элементов обуславливает переменную валентность этих элементов, что, в свою очередь, создает предпосылки для существования широких областей гомогенности промежуточных фаз.

Структура типа арсенида никеля допускает образование фаз с большими отклонениями состава от идеального для нее состава 1:1. При избытке переходного элемента решетка становится более компактной, стремясь при составе 66,6 ат.% переходного элемента к решетке типа Ni_2In с типичной для металлических фаз высокой координацией. Наоборот, при избытке непереходного элемента структура становится менее компактной, а при составе 33,3 ат.% переходного элемента переходит в структуру типа йодида кадмия, которая является типичной для солей с ионной или ионно-ковалентной связью и слоистой структурой. Таким образом, в пределах группы фаз с одним и тем же типом структуры происходит изменение характера межатомного взаимодействия (по мере изменения состава) от, в основном, металлического до, в основном, ионно-ковалентного.

Ранее были рассмотрены факторы, влияющие на ширину областей гомогенности первичных твердых растворов. С некоторыми вопросами, связанными с шириной областей гомогенности промежуточных фаз, мы встретимся в дальнейшем. Сейчас отметим только, что границы областей гомогенности всегда в той или иной степени зависят от температуры.

Таким образом, мы кратко познакомились с объектами дальнейшего рассмотрения — твердыми фазами переменного состава в бинарных металлических системах.

ОБОБЩЕНИЕ АППАРАТА ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

Имея в виду, что реальные бинарные системы могут содержать не только твердые растворы, но и промежуточные соединения и двухфазные области, следует сделать обобщение аппарата термодинамики растворов на такие системы. Для экспериментальной термодинамики особенно существенно показать, что к таким системам применимы понятия парциальных термодинамических функций и соотношения, связывающие парциальные и интегральные величины.

Обобщение понятия химического потенциала компонента на системы, содержащие двухфазные области, естественно следует из равенства химических потенциалов каждого компонента в фазах, находящихся между собой в равновесии. Это равенство значит, что в пределах одной и той же двухфазной области химический потенциал компонента остается постоянным независимо от валового состава смеси фаз, и на фазовых границах разрывов функции $\mu_i(x)$ нет.

Если промежуточная фаза имеет некоторую область гомогенности, то химический потенциал компонента будет непрерывно и монотонно изменяться с изменением состава, как и во всяком растворе. Осложнение возникает, когда промежуточное соединение не имеет различной области гомогенности. Тогда формально получается, что при одном и том же составе фаза может находиться в равновесии с любой из двух других фаз, каждая из которых характеризуется своими значениями химических потенциалов компонентов. Такой гипотетический случай представлен на рис. 44. Равновесие такого рода невозможно, поэтому для точно стехиометрического, не обладающего областью гомогенности промежуточного соединения значения химических потенциалов компонентов не определены. Однако у большинства промежуточных соединений в бинарных системах имеются хотя бы очень узкие области гомогенности. Можно ожидать, что очень узкие области гомогенности есть и у тех кристаллических соединений (кроме соединений с молекулярной кристаллической решеткой), у которых они экспериментально не найдены (вследствие их малости).

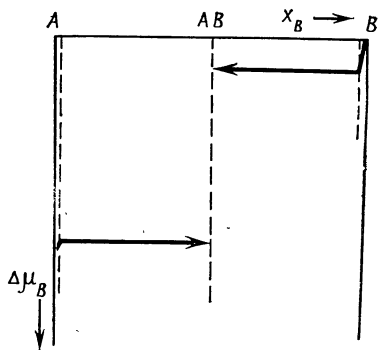


Рис. 44. Зависимость химического потенциала компонента от состава в системе с промежуточным соединением

Принципиальное основание для такого предположения заключается в том, что при температурах выше абсолютного нуля в любой кристаллической структуре за счет теплового возбуждения возникают дефекты. Это создает предпосылки для растворения в стехиометрическом соединении избытка одного из компонентов. При наличии же даже очень узкой области гомогенности зависимость химического потенциала от состава остается непрерывной, хотя может иметь особенности, с которыми мы познакомимся в дальнейшем.

В случаях, когда промежуточное соединение (AB на рис. 44) имеет точно стехиометрический состав (например, для соединений с молекулярной решеткой), целесообразно рассматривать соединение AB как компонент, и вместо системы $A-B$ рас-

смагивать две самостоятельные бинарные системы $A-AB$ и $AB-B$.

Проследим кратко, какой вид будут иметь графики $\Delta\mu_2(x_2)$ ($\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0$) для бинарных систем с диаграммами состояния различных типов.

На рис. 45 представлены диаграмма состояния с полной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоя-

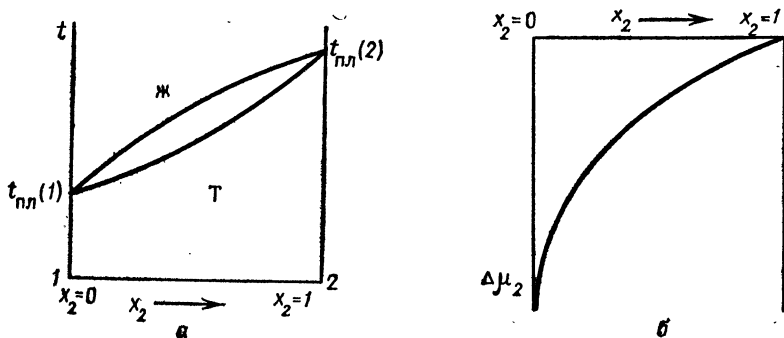


Рис. 45. Система с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях:
а — диаграмма состояния; б — изотерма $\Delta\mu_2(x_2)$

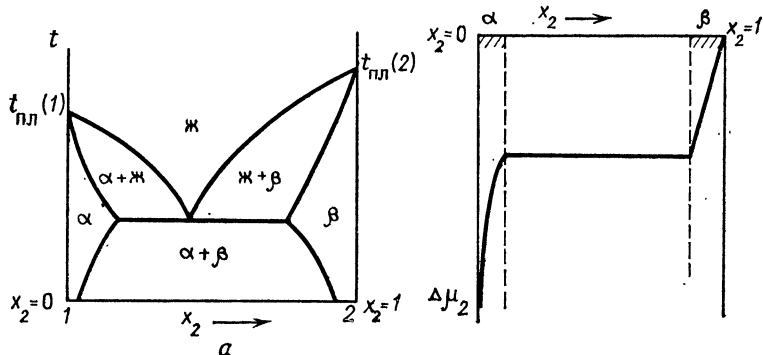


Рис. 46. Система с ограниченной взаимной растворимостью компонентов:
а — диаграмма состояния; б — изотерма $\Delta\mu_2(x_2)$

ниях и график изотермы $\Delta\mu_2(x)$. Изотерма имеет обычный вид логарифмической кривой в соответствии с уравнением

$$\Delta\mu_2 = RT \ln a_2 = RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (\text{VII}, 1)$$

(γ_2 в данном случае не слишком сильно отличается от 1).

В случае диаграммы с простой эвтектикой и полным (тоже гипотетический случай) отсутствием взаимной растворимости в твердом состоянии $\Delta\mu_2=0$ во всем интервале составов, так как

в твердом состоянии в смеси любого состава имеется чистый компонент 2.

На рис. 46 представлен реальный случай — диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и соответствующая изотерма $\Delta\mu_2(x_2)$. Горизонтальный участок графика соответствует области разрыва растворимости.

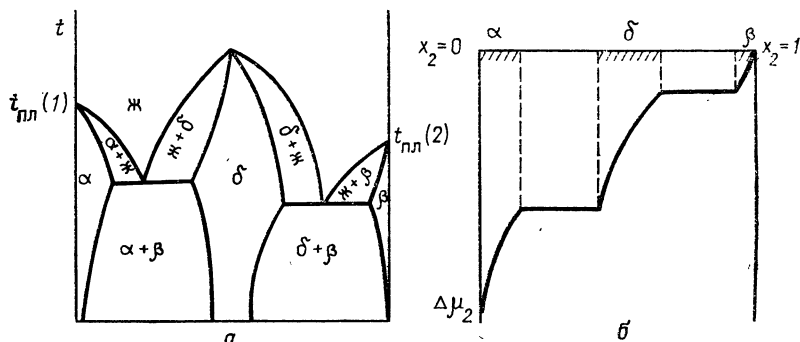


Рис. 47. Система с промежуточной фазой переменного состава:
а — диаграмма состояния; б — изотерма $\Delta\mu_2(x_2)$

На рис. 47 представлены диаграмма состояния и график $\Delta\mu_2(x)$ для системы с промежуточной фазой, имеющей некоторую область гомогенности.

Таким образом, мы видим, что понятие химического потенциала компонента (парциальной энергии Гиббса) легко обобщается на гетерогенные области и промежуточные фазы твердой бинарной системы.

Сложнее дело обстоит с парциальной энтропией и парциальной энтальпией компонента. Эти величины для данного компонента не обязательно одинаковы в сосуществующих фазах. Поэтому требуется специальное рассмотрение вопроса о зависимости $\Delta\bar{S}_i$ и $\Delta\bar{H}_i$ от состава в системах с двухфазными областями.

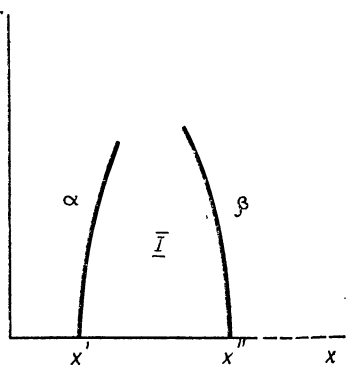


Рис. 48. Границы фазовых областей на диаграмме T - x

На рис. 48 схематически представлен участок диаграммы состояния системы 1—2, включающий области гомогенности фаз α и β и двухфазную область $\alpha+\beta$, которую для краткости обозначим $\bar{I}$. Для каждого компонента (например, для компонента 1) из условия равновесия следует

$$\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1(\bar{I}) = \Delta\mu_1^\beta, \quad (\text{VII}, 2)$$

где $\Delta\mu_1^\alpha$ и $\Delta\mu_1^\beta$ — значения $\Delta\mu_1$ на границах областей гомогенности фаз α и β и двухфазной области I. Равенство $\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1(I)$ справедливо вдоль границы α/I . Продифференцируем это равенство по температуре:

$$\frac{d\Delta\mu_1(I)}{dT} = \frac{d\Delta\mu_1^\alpha(x, T)}{dT}. \quad (\text{VII}, 3)$$

Поскольку химический потенциал компонента в двухфазной области не зависит от состава, стоящая в левой части (VII, 3) полная производная его по температуре представляет собой парциальную энтропию компонента в двухфазной смеси, взятую с обратным знаком, $-\Delta\bar{S}_1(I)$. В то же время в области гомогенности фазы α и на ее границе химический потенциал зависит и от температуры, и от состава. Поэтому дифференцирование в правой части (VII, 3) следует выполнить как дифференцирование сложной функции вдоль границы области гомогенности фазы α . Температура является независимой переменной, а граничный состав фазы $x=x_{\text{гp}}$ в общем случае зависит от температуры. Тогда получаем

$$\frac{d\Delta\mu_1^\alpha(x, T)}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial T}\right)_{x=x_{\text{гp}}} + \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{T=T_{\text{гp}}} \frac{dx_{\text{гp}}}{dT}. \quad (\text{VII}, 4)$$

Частная производная от химического потенциала по температуре при постоянном составе представляет собой парциальную энтропию компонента фазы α на границе ее области гомогенности, взятую с обратным знаком: $\left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial T}\right)_{x=x_{\text{гp}}} \equiv -\Delta\bar{S}_1^\alpha$. Подставив результат в (VII, 3), получаем уравнение

$$\Delta\bar{S}_1(I) = \Delta\bar{S}_1^\alpha - \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{T=T_{\text{гp}}} \frac{dx_{\text{гp}}}{dT}, \quad (\text{VII}, 5)$$

из которого следует, что парциальная энтропия компонента 1 в двухфазной области отличается от парциальной энтропии того же компонента в фазе α на границе ее области гомогенности на слагаемое

$$- \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{T=T_{\text{гp}}} \frac{dx_{\text{гp}}}{dT}.$$

Это слагаемое представляет собой скачок парциальной энтропии на фазовой границе α/I . Естественно, что парциальная энтальпия также претерпевает скачок, равный $T \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{T=T_{\text{гp}}} \frac{dx_{\text{гp}}}{dT}$.

Если $\frac{dx_{\text{гp}}}{dT} = 0$, т. е. граница области гомогенности на диаграмме состояния строго вертикальна, то скачки парциальных энтропии и энтальпии равны нулю и

$$\Delta\bar{S}_1^\alpha = \Delta\bar{S}_1(I); \quad \Delta\bar{H}_1^\alpha = \Delta\bar{H}_1(I).$$

В принципе, как мы уже отмечали, $\frac{dx_{\text{гp}}}{dT} \neq 0$, однако практически для многих фаз граничные составы областей гомогенности слабо зависят от температуры и для небольших температурных интервалов можно пренебречь наличием скачков парциальных функций на фазовых границах. Вместе с тем случаи существенной зависимости $x_{\text{гp}}$ от T даже в небольшом температурном интервале также нередки.

Для решения проблемы в общем виде Г. Ф. Воронин (1971) дал определение парциальной термодинамической функции для гетерогенной смеси и рассмотрел следствия этого определения.

Парциальной термодинамической функцией компонента гетерогенной смеси называется изменение соответствующей интегральной функции в процессе равновесного превращения фаз с участием одного моля данного свободного компонента.

Это определение учитывает то новое по сравнению со случаем гомогенной фазы обстоятельство, что при добавлении свободного компонента в гетерогенную (например, двухфазную) смесь он не просто разбавляет фазу, а вступает во взаимодействие с одной из сосуществующих фаз, в результате чего получается некоторое количество другой фазы.

Так, если в системе $A-B$ при некоторых температуре и валовом составе сосуществуют фазы α состава $A_{1-x'}B_{x'}$ и β состава $A_{1-x''}B_{x''}$, то при добавлении к смеси этих фаз одного моля компонента A произойдет реакция

$$\frac{x'}{x'' - x'} \{A_{1-x''}B_{x''}\} + A = \frac{x''}{x'' - x'} \{A_{1-x'}B_{x'}\}. \quad (\text{VII}, 6)$$

Изменение некоторой термодинамической функции (обозначим ее Φ) при этой реакции в расчете на 1 моль компонента A будет соответствовать данному выше определению парциальной величины в гетерогенной области, которую обозначим $\bar{\Phi}_A(I)$.

Согласно уравнению реакции (VII, 6) $\bar{\Phi}_A(I)$ можно выразить через интегральные величины для фаз α и β следующим образом:

$$\bar{\Phi}_A(I) = \frac{x''}{x'' - x'} \Phi(\alpha) - \frac{x'}{x'' - x'} \Phi(\beta). \quad (\text{VII}, 7)$$

Аналогичное равенство можно получить для парциальной функции компонента B :

$$\bar{\Phi}_B(I) = \frac{1-x'}{x'' - x'} \Phi(\beta) - \frac{1-x''}{x'' - x'} \Phi(\alpha). \quad (\text{VII}, 8)$$

Вместе с тем $\Phi(\alpha)$ и $\Phi(\beta)$ можно выразить через граничные значения парциальных функций компонентов в фазах α и β :

$$\Phi(\alpha) = (1-x') \bar{\Phi}_A(\alpha) + x' \bar{\Phi}_B(\alpha), \quad (\text{VII}, 9)$$

$$\Phi(\beta) = (1-x'') \bar{\Phi}_A(\beta) + x'' \bar{\Phi}_B(\beta). \quad (\text{VII}, 10)$$

Подставив (VII, 9) и (VII, 10) в (VII, 7) и (VII, 8), получим

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_A(I) &= \frac{x''}{x'' - x'} [(1 - x') \bar{\Phi}_A(\alpha) + x' \bar{\Phi}_B(\alpha)] - \\ &\quad - \frac{x'}{x'' - x'} [(1 - x'') \bar{\Phi}_A(\beta) + x'' \bar{\Phi}_B(\beta)] = \\ &= \frac{x' x''}{x'' - x'} \left[\bar{\Phi}_B(\alpha) - \bar{\Phi}_B(\beta) + \frac{1 - x'}{x'} \bar{\Phi}_A(\alpha) - \frac{1 - x''}{x''} \bar{\Phi}_A(\beta) \right], \quad (\text{VII}, 11)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_B(I) &= \frac{(1 - x'')(1 - x')}{x'' - x'} \left[\bar{\Phi}_A(\beta) - \bar{\Phi}_A(\alpha) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x''}{1 - x''} \bar{\Phi}_B(\beta) - \frac{x'}{1 - x'} \bar{\Phi}_B(\alpha) \right]. \quad (\text{VII}, 12)\end{aligned}$$

В выражения (VII, 11) и (VII, 12) не входят текущие значения x , значит $\bar{\Phi}_A(I)$ и $\bar{\Phi}_B(I)$ не зависят от состава в пределах всей двухфазной области I.

Прямой подстановкой (VII, 11) и (VII, 12) можно показать справедливость следующих равенств:

$$\Phi(\alpha) = (1 - x') \bar{\Phi}_A(I) + x' \bar{\Phi}_B(I), \quad (\text{VII}, 13)$$

$$\Phi(\beta) = (1 - x'') \bar{\Phi}_A(I) + x'' \bar{\Phi}_B(I). \quad (\text{VII}, 14)$$

Следовательно, значения интегральной величины Φ на границах фазовых областей α и β могут быть выражены не только через парциальные функции в областях гомогенности (посредством уравнений (VII, 9) и (VII, 10)), но и через парциальные функции компонентов в двухфазной области I.

В частном случае $\Phi = G$ ($\bar{\Phi}_A = \mu_A = \mu_A(\alpha) = \mu_A(\beta)$), из (VII, 11) следует, что $\mu_A(I) = \mu_A^\alpha$, т. е. скачок химического потенциала на границе α/I равен нулю. В общем случае скачки парциальных функций не равны нулю:

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_A(I) - \bar{\Phi}_A(\alpha) &= \frac{x' x''}{x'' - x'} \left[\bar{\Phi}_B(\alpha) - \bar{\Phi}_B(\beta) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 - x'}{x'} \bar{\Phi}_A(\alpha) - \frac{1 - x''}{x''} \bar{\Phi}_A(\beta) \right] - \bar{\Phi}_A(\alpha) = \\ &= \frac{x' x''}{x'' - x'} [\bar{\Phi}_B(\alpha) - \bar{\Phi}_B(\beta)] + \\ &\quad + \left[\frac{x''(1 - x')}{x'' - x'} - 1 \right] \bar{\Phi}_A(\alpha) - \frac{x'(1 - x'')}{x'' - x'} \bar{\Phi}_A(\beta) = \\ &= \frac{x'}{x'' - x'} \{ x'' [\bar{\Phi}_B(\alpha) - \bar{\Phi}_B(\beta)] + (1 - x'') [\bar{\Phi}_A(\alpha) - \bar{\Phi}_A(\beta)] \}. \quad (\text{VII}, 15)\end{aligned}$$

То же для компонента B :

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_B(I) - \bar{\Phi}_B(\alpha) &= \frac{(1-x')(1-x'')}{x''-x'} \left[\bar{\Phi}_A(\beta) - \bar{\Phi}_A(\alpha) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x''}{1-x''} \bar{\Phi}_B(\beta) - \frac{x'}{1-x'} \bar{\Phi}_B(\alpha) \right] - \Phi_B(\alpha) = \\ &= \frac{(1-x'')(1-x')}{x''-x'} [\bar{\Phi}_A(\beta) - \bar{\Phi}_A(\alpha)] + \\ &\quad + \frac{(1-x')x''}{x''-x'} \bar{\Phi}_B(\beta) - \left[\frac{(1-x'')x'}{x''-x'} + 1 \right] \bar{\Phi}_B(\alpha) = \\ &= \frac{1-x'}{x''-x'} \{ (1-x'') [\bar{\Phi}_A(\beta) - \bar{\Phi}_A(\alpha)] + x'' [\bar{\Phi}_B(\beta) - \bar{\Phi}_B(\alpha)] \}. \quad (\text{VII}, 16)\end{aligned}$$

Разделим (VII, 15) на (VII, 16), получим

$$\frac{\bar{\Phi}_A(I) - \bar{\Phi}_A(\alpha)}{\bar{\Phi}_B(I) - \bar{\Phi}_B(\alpha)} = - \frac{x'}{1-x'}. \quad (\text{VII}, 17)$$

Аналогично, для границы $1/\beta$

$$\frac{\bar{\Phi}_A(I) - \bar{\Phi}_A(\beta)}{\bar{\Phi}_B(I) - \bar{\Phi}_B(\beta)} = - \frac{x''}{1-x''}. \quad (\text{VII}, 18)$$

Таким образом, на каждой фазовой границе скачки парциальных термодинамических функций компонентов A и B однозначно связаны между собой (пропорциональны друг другу).

Наконец, отметим, что наличие скачков парциальных функций на границах фазовых областей диаграммы состояния не приводит к осложнениям при использовании уравнения Гиббса—Дюгема для нахождения интегральных термодинамических функций, если экспериментально найдены значения парциальной функции одного из компонентов в зависимости от состава. Уравнение Гиббса—Дюгема удобно использовать в форме (например, для энтропии образования, ΔS)

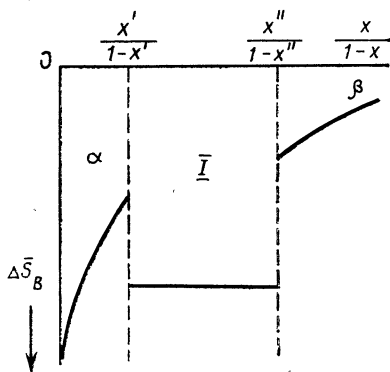


Рис. 49. Зависимость парциальной энтропии от состава в системе с двухфазной областью

$$\Delta S(A_{1-x}B_x) = (1-x) \int_0^x \Delta \bar{S}_B d \left(\frac{x}{1-x} \right). \quad (\text{VII}, 19)$$

На рис. 49 представлен участок графика зависимости парциальной для компонента B энтропии образования в системе $A-B$ от состава, выраженного в мольных отношениях. Этот участок охватывает область гомогенности первичного раствора α , двухфазную область I и часть области гомогенности фазы β . Как видно из графика, на границах фазовых областей (их абсциссы на графике $\frac{x'}{1-x'}$ и $\frac{x''}{1-x''}$) наблюдаются скачки парциальной энтропии компонента B .

Предположим, что требуется рассчитать интегральную энтропию образования сплава состава $A_{1-x''}B_{x''}$ ($x=x''$). Тогда (VII, 19) запишется так:

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-x''} \Delta S(\beta) &= \int_0^{x''} \Delta \bar{S}_B d\left(\frac{x}{1-x}\right) = \\ &= \int_0^{x'} \Delta \bar{S}_B d\left(\frac{x}{1-x}\right) + \int_{x'}^{x''} \Delta \bar{S}_B(I) d\left(\frac{x}{1-x}\right). \end{aligned} \quad (\text{VII}, 20)$$

Так как парциальная энтропия компонента B в двухфазной области согласно (VII, 12) не зависит от валового состава сплава, $\Delta \bar{S}$ можно вынести за знак интеграла и, учтя, что при $x=x'$

$$\int_0^{x'} \Delta \bar{S}_B d\left(\frac{x}{1-x}\right) = \frac{1}{1-x'} \Delta S(\alpha),$$

записать (VII, 20) в виде

$$\Delta S(\beta) = \frac{1-x''}{1-x'} \Delta S(\alpha) + \frac{x''-x'}{1-x'} \Delta \bar{S}_B(I). \quad (\text{VII}, 21)$$

Таким образом, введение определения парциальной функции в двухфазной области и указанные следствия этого определения составляют обобщение аппарата парциальных функций на бинарные системы, содержащие двухфазные области и промежуточные соединения.

УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

ДАЛЬНИЙ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

В гл. VII были рассмотрены металлические твердые растворы замещения как гомогенные фазы бинарных систем, не затрагивая по существу вопросов их строения и в том числе — характера распределения атомов того и другого сортов по узлам кристаллической решетки. Теперь рассмотрим именно этот вопрос.

Впервые превращение с изменением температуры в твердом металлическом растворе было обнаружено Н. С. Курнаковым с сотрудниками в 1915 г. в системе золото — медь. В дальнейшем было показано, что это превращение представляет собой переход от хаотического при высоких температурах расположения атомов золота и меди по узлам кристаллической решетки к упорядоченному распределению при низких температурах.

Применение для исследования твердых растворов рентгенографического анализа привело к обнаружению упорядочения сплавов во многих системах. Оказалось также, что переходы порядок — беспорядок характерны не только для металлических систем, но и для ряда систем металл — неметалл.

Сущность явления упорядочения в сплавах заключается в преимущественном расположении атомов одного сорта в определенной части узлов, правильно чередующихся в кристалле. Кристаллическая решетка упорядоченного сплава содержит две (для бинарного сплава) вложенные друг в друга подрешетки, в одной из которых полностью или хотя бы преимущественно располагаются атомы одного сорта, а в другой подрешетке — атомы другого сорта. Выше определенной критической температуры упорядочение исчезает, и распределение атомов обоих сортов по всем узлам становится беспорядочным.

Упорядочение сильно влияет на ряд свойств металлических сплавов (магнитные, электрические, механические и другие свойства). Поэтому экспериментальное и теоретическое изучение упорядочения представляет большой практический интерес для решения проблемы получения сплавов с заданными свойствами. Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что все теоретические положения и выводы действительны не только для металлических сплавов, но и для любых фаз переменного состава, в которых наблюдается упорядочение.

Наиболее прямым образом упорядочение в сплаве может быть обнаружено с помощью рентгенографического, нейтронно-графического, а в некоторых случаях и электронно-микроскопического исследований. При наличии упорядоченного распределения атомов по узлам кристаллической решетки на рентгенограмме помимо структурных линий, которые присутствуют на рентгенограмме

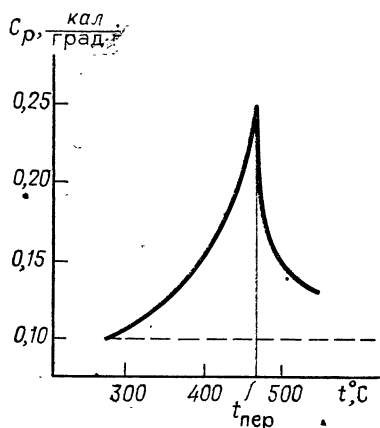


Рис. 50. Теплоемкость β -латуни в области перехода порядок — беспорядок

разупорядоченного раствора, появляются дополнительные, сверхструктурные линии из-за неодинакового отражения рентгеновских лучей от плоскостей в кристалле, в узлах которых находятся атомы разных сортов. На основании измерения интенсивностей сверхструктурных линий можно оценить степень упорядочения.

Поскольку упорядоченное расположение атомов в кристалле при низких температурах является энергетически выгодным, для его нарушения требуется затратить некоторую энергию. Поэтому при нагревании упорядоченной фазы происходит поглощение тепла вблизи температуры разупорядочения, и на кривой зависимости теплоемкости от температуры появляется особенность (обычно — участок

кривой λ -образной формы).

На рис. 50 представлен участок графика зависимости теплоемкости β -латуни от температуры вблизи температуры разупорядочения. Благодаря наличию особенности на зависимости теплоемкости от температуры, измерения теплоемкости могут служить средством обнаружения упорядочения.

Упорядоченное расположение атомов влияет также на электропроводность, упругость, твердость и другие свойства кристалла. Естественно, что измерение этих свойств в зависимости от температуры и состава сплава дает возможность судить о наличии или отсутствии упорядочения.

Рассмотрим упорядочение в твердом растворе замещения в бинарной системе $A-B$. Число атомов A обозначим N_A , число атомов B — N_B . Кристаллическая решетка такого раствора содержит N узлов и может быть разбита на две подрешетки, образованные из $N^{(1)}$ узлов первого типа (будем считать их нормальными для атомов A) и $N^{(2)}$ узлов второго типа (нормальных для ато-

мов B). $x_A = \frac{N_A}{N}$ — молярная доля атомов A ; $1 - x_A = \frac{N_B}{N}$ — молярная доля атомов B ; $\gamma = \frac{N^{(1)}}{N}$ — доля узлов первого типа;

$1 - v = \frac{N^{(2)}}{N}$ — доля узлов второго типа. В общем случае $x_A \neq v$.

Числа атомов компонентов A и B , находящихся в узлах первого и второго сортов, обозначим $N_A^{(1)}, N_A^{(2)}, N_B^{(1)}, N_B^{(2)}$, а вероятности найти в узле того или иного типа атом данного сорта следующим образом:

$$P_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N^{(1)}}; P_A^{(2)} = \frac{N_A^{(2)}}{N^{(2)}}; P_B^{(1)} = \frac{N_B^{(1)}}{N^{(1)}}; P_B^{(2)} = \frac{N_B^{(2)}}{N^{(2)}}. \quad (\text{VIII}, 1)$$

Будем считать, что в каждом узле кристалла находится атом какого-либо сорта (нет вакантных узлов) и все атомы расположены в узлах решетки (нет атомов в междоузлиях).

Тогда

$$N_A^{(1)} + N_A^{(2)} = N_A; N_B^{(1)} + N_B^{(2)} = N_B; N_A^{(1)} + N_B^{(1)} = N^{(1)}; \\ N_A^{(2)} + N_B^{(2)} = N^{(2)}; N^{(1)} + N^{(2)} = N = N_A + N_B$$

и справедливы следующие соотношения между вероятностями замещения узлов:

$$P_A^{(1)} + P_B^{(1)} = 1; P_A^{(2)} + P_B^{(2)} = 1; vP_A^{(1)} + (1 - v)P_A^{(2)} = x_A. \quad (\text{VIII}, 2)$$

Введем величину, характеризующую степень упорядочения в замещении узлов, назовем ее степенью дальнего порядка и обозначим

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - x_A}{1 - v}. \quad (\text{VIII}, 3)$$

В полностью неупорядоченном сплаве узлы неразличимы и вероятность обнаружить в каком-либо из них атом A равна концентрации (мольной доле) A . Тогда $P_A^{(1)} = x_A$ и $\eta = 0$.

В полностью упорядоченном сплаве стехиометрического состава $x_A = v$ и $P_A^{(1)} = 1$. Тогда $\eta = \frac{1 - x_A}{1 - v} = 1$. При частичном упорядочении $0 < \eta < 1$.

Если сплав не является стехиометрическим ($v \neq x_A$), полное упорядочение невозможно и максимальная степень дальнего порядка меньше 1. Вероятности замещения узлов первого и второго типов атомами A и B могут быть выражены через x_A и η :

$$P_A^{(1)} = x_A + (1 - v)\eta; P_A^{(2)} = x_A - v\eta; P_B^{(1)} = 1 - x_A - (1 - v)\eta; \\ P_B^{(2)} = 1 - x_A + v\eta. \quad (\text{VIII}, 4)$$

Тогда для максимального упорядочения нестехиометрического сплава при $x_A > v$ $P_B^{(1)} = 0$ и $\eta_{\text{макс}} = \frac{1 - x_A}{1 - v}$, а при

$$x_A < v \quad P_A^{(2)} = 0 \text{ и } \eta_{\text{макс}} = \frac{x_A}{v}.$$

Таким образом, степень дальнего порядка зависит от состава сплава. Мы уже отмечали, что упорядочение изменяется с изменением температуры и исчезает при высоких температурах. Температура, при которой степень дальнего порядка становится равной нулю, называется температурой упорядочения (или критической температурой упорядочения) T_0 . Температура упорядочения зависит от состава и давления: $T_0 = T_0(x_A, P)$.

Упорядочение может быть охарактеризовано и другим способом, а именно тем, сколько атомов того или другого сорта окружает данный атом. Конечно, берется средняя величина по кристаллу. В этом случае степень порядка определяется не по отношению к узлам решетки, а по отношению к атомам и носит название степени ближнего порядка σ . Например, для стехиометрического сплава AB при $x_A = v = 0,5$ степень ближнего порядка определяется как

$$\sigma = \frac{2N_{AB} - N^*}{N^*},$$

где N_{AB} — число разноименных пар соседних атомов; N^* — общее число пар соседних атомов. При полном упорядочении $N_{AB} = N^*$ и $\sigma = 1$, при полном беспорядке $N_{AB} = 0,5 N^*$ и $\sigma = 0$. В нестехиометрическом кристалле полный порядок невозможен.

Может оказаться, что одноименные атомы преимущественно располагаются друг около друга. Это будет соответствовать так называемому отрицательному ближнему порядку, $N_{AB} < 0,5 N^*$ и $\sigma < 0$. С понижением температуры в таком случае появляется тенденция к распаду раствора на две фазы, каждая из которых обогащена одним из компонентов по отношению к исходному раствору.

Следует отметить, что ближний порядок может существовать и при отсутствии дальнего порядка. При температурах несколько выше, чем T_0 он может быть весьма значительным. В сплавах ряда систем ближний порядок обнаружен экспериментально (рентгенографически). Ближний порядок обнаружен даже в некоторых жидких сплавах при температурах, не слишком сильно превышающих температуру плавления.

Например, в системе висмут — свинец обнаружен отрицательный ближний порядок в жидком состоянии. При наличии дальнего порядка ближний порядок осуществляется обязательно.

В тех случаях когда дальний порядок отсутствует, но имеется ближний порядок, нелегко установить, появляются ли нарушения упорядоченного расположения атомов по узлам решетки вблизи каждого атома или в кристалле имеются области («домены», «кластеры»), внутри которых имеется дальний порядок, но которые хаотически расположены друг относительно друга. В последнее время детальные исследования структуры сплавов развиваются с использованием методов диффузного рассеяния рентгеновских лучей, электронной микроскопии и эффекта Мессбауэра.

УПОРЯДОЧЕНИЕ КАК ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Переход от неупорядоченного (без дальнего порядка) состояния к упорядоченному является фазовым переходом. Если степень дальнего порядка в точке фазового перехода изменяется скачком от нуля до некоторого конечного значения, то это — фазовый переход I рода. Если изменение η от $\eta=0$ до $\eta=\eta_{\text{макс}}$ происходит непрерывно, то упорядочение будет фазовым переходом II рода.

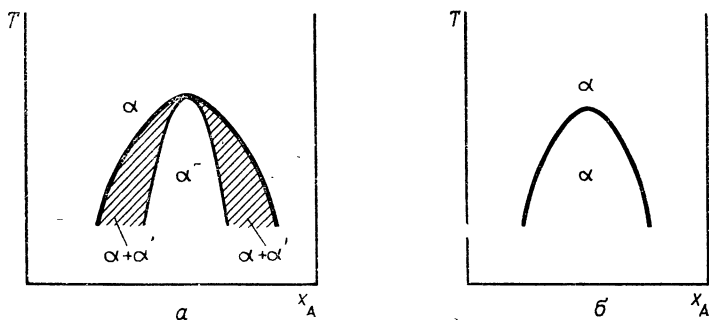


Рис. 51. Области существования упорядоченной (α') и неупорядоченной (α) фаз при фазовом переходе типа порядок — беспорядок:
а — фазовый переход I рода; б — фазовый переход II рода

При фазовом переходе I рода и составе, отличающемся от стехиометрического, упорядоченная и неупорядоченная фазы сосуществуют при $T < T_0$, причем при каждой данной температуре составы этих фаз различны. На диаграмме состояния появляются двухфазные области (рис. 51,а). В случае фазового перехода II рода двухфазных областей нет (рис. 51,б).

Дальнейшее рассмотрение упорядочения будем проводить с точки зрения теории фазовых переходов.

Для описания состояния любой бинарной системы кроме давления и температуры необходим параметр, характеризующий состав системы. Мы уже ввели такой параметр, атомную (мольную) долю компонента А, x_A . Энергия Гиббса бинарной системы может быть представлена как функция трех переменных: $G = G(P, T, x_A)$.

Обозначим энергию Гиббса сплава в упорядоченном состоянии $G_1(P, T, x_A)$ и в неупорядоченном состоянии $G_2(P, T, x_A)$. Из условия равновесия $G_1(P, T, x_A) = G_2(P, T, x_A)$ следует, что температура фазового перехода зависит от давления и состава, т. е. имеется поверхность равновесия $T_0 = T_0(P, x_A)$. При фиксированном давлении она превращается в кривую $T_0 = T_{0,P}(x_A)$.

Как известно, для фазовых переходов I рода характерны скач-

кообразные изменения первых производных энергии Гиббса по параметрам состояния в точке перехода:

$$\Delta S = - \left[\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{P, x_A} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{P, x_A} \right] \neq 0, \quad (\text{VIII}, 5)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)_{T, x_A} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial P} \right)_{T, x_A} \neq 0, \quad (\text{VIII}, 6)$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial x_A} \right)_{T, P} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial x_A} \right)_{T, P} \neq 0. \quad (\text{VIII}, 7)$$

Из неравенства (VIII, 5) следует наличие изотермического теплового эффекта $Q_T = T\Delta S \neq 0$ при фазовом переходе I рода.

При фазовых переходах II рода первые производные энергии Гиббса по параметрам непрерывны, а вторые — изменяются скачкообразно.

Например:

$$\Delta C_p = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right) \neq 0. \quad (\text{VIII}, 8)$$

Теория упорядочения развивалась по двум основным направлениям: термодинамическому и статистико-термодинамическому. Термодинамическая теория упорядочения не связана с какой-либо конкретной моделью кристалла. Она основана на применении общих термодинамических соотношений и законов симметрии. Поэтому ее результаты пригодны для описания любых упорядочивающихся систем. Вместе с тем математический аппарат теории основан на разложении термодинамических функций в ряд по малому параметру, что ограничивает применение теории областями значений параметров, где такое разложение возможно. Статистико-термодинамическая теория охватывает весь диапазон значений параметров, но она оперирует с конкретными моделями кристалла, причем эти модели весьма сильно упрощены, чтобы обойти математические трудности.

Термодинамическая теория упорядочения была создана Л. Д. Ландау и развита Е. М. Лифшицом и М. А. Кривоглазом. Основы статистико-термодинамической теории были заложены В. С. Горским, В. Брэггом и Е. Вильямсом. В дальнейшем ее развитию большую роль сыграли работы Д. Кирквуда, Х. Бете, А. А. Смирнова, А. Г. Хачатуряна, Э. В. Козлова и других исследователей.

ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Рассмотрение теорий упорядочения начнем с термодинамической теории фазовых переходов II рода (Л. Д. Ландау). Предметом исследования являются температурная и концентрационная зависимости степени дальнего порядка в окрестности перехода и изменение термодинамических функций при упорядочении — фазовом переходе II рода.

В растворе $A-B$ типа замещения при $T_0 = T_0(P, x_A)$ происходит фазовый переход II рода (переход порядок — беспорядок).

Представим энергию Гиббса такого твердого раствора как функцию давления, температуры, состава и степени дальнего порядка:

$$G = G(T, P, x_A, \eta).$$

Постулируем, что энергия Гиббса является непрерывной дифференцируемой функцией степени дальнего порядка в окрестности фазового перехода. Это требование не самоочевидно и является ограничением рассматриваемой теории.

Разложим G в ряд по степеням η вблизи фазового перехода. Ввиду того что степень дальнего порядка непрерывно стремится к нулю, она может служить малым параметром разложения в окрестности фазового перехода:

$$G(T, P, x_A, \eta) = G_0 + A_1 \eta + \frac{A_2}{2} \eta^2 + \frac{A_3}{3} \eta^3 + \frac{A_4}{4} \eta^4, \quad (\text{VIII}, 9)$$

где G_0 и A_i — функции T, P и x_A .

По условию равновесия неупорядоченного состояния $A_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = 0$. Кроме того, во многих реальных структурах замена η на $-\eta$ означает просто переименование узлов первого и второго типов. Покажем, что это действительно так для рассмотренного ранее твердого раствора замещения с двумя подрешетками, узлы которых заполнены нацело.

Положим, что $v' = 1 - v$ и $P_A^{(1)'} = P_A^{(2)}$. Тогда из уравнений (VIII, 3) и (VIII, 4) получаем

$$\eta' = \frac{P_A^{(1)'} - x_A}{1 - v'} = \frac{P_A^{(2)} - x_A}{1 - 1 + v} = \frac{x_A - v\eta - x_A}{v} = -\eta. \quad (\text{VIII}, 10)$$

Энергия Гиббса, конечно, не зависит от способа нумерации подрешеток, а значит — инвариантна относительно знака η . Следовательно, в разложении (VIII, 9) члены с нечетными степенями η должны отсутствовать. Поэтому коэффициенты перед нечетными степенями η должны тождественно обращаться в нуль. Тогда из (VIII, 9) получаем

$$G(T, P, x_A, \eta) = G_0 + \frac{A_2}{2} \eta^2 + \frac{A_4}{4} \eta^4. \quad (\text{VIII}, 11)$$

Чтобы найти равновесное значение η , применим условия минимума энергии Гиббса: $\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0$ и $\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0$.

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = A_2 \eta + A_4 \eta^3 = \eta (A_2 + A_4 \eta^2) = 0, \quad (\text{VIII}, 12)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = A_2 + 3A_4 \eta^2 > 0. \quad (\text{VIII}, 13)$$

Уравнение (VIII, 12) имеет два решения: $\eta=0$ и $\eta^2 = -\frac{A_2}{A_4}$.

Первое из них соответствует неупорядоченному состоянию (и тогда $G=G_0$), второе — упорядоченному. Подставив эти решения в неравенство (VIII, 13), получим для неупорядоченного состояния $A_2>0$, а для упорядоченного состояния $A_2-3A_2>0$, т. е. $A_2<0$, так как переход от упорядоченного состояния к неупорядоченному непрерывный, в точке перехода $A_2=0$. Получаем уравнение поверхности точек перехода:

$$A_2(T, P, x_A) = 0. \quad (\text{VIII}, 14)$$

Кроме того, имея в виду, что для упорядоченного сплава $\eta^2 = -\frac{A_2}{A_4} > 0$ и $A_2<0$, получаем $A_4>0$.

Таким образом, разложив $G(T, P, x_A, \eta)$ в ряд по степеням η и применив условия равновесия, мы получили уравнение поверхности точек перехода в пространстве $T-P-x_A$ и выяснили знаки коэффициентов разложения в упорядоченной фазе.

Чтобы сделать дальнейший шаг, представим зависимость A_2 от температуры в виде зависимости от переменной $T-T_0$. В окрестности точки перехода T_0 разность $T-T_0$ мала и может быть использована в качестве малого параметра. Разложим A_2 по степеням $T-T_0$ вблизи T_0 и ограничимся первым членом разложения:

$$A_2 = a(T - T_0); \quad (\text{VIII}, 15)$$

a — всегда больше нуля, так как при $T>T_0$ $A_2>0$ и при $T<T_0$ $A_2<0$. Используем равенство $\eta^2 = -\frac{A_2}{A_4}$ и примем, что вблизи T_0 $A_4 = A_4^0$ — постоянная величина. Тогда получим

$$\eta^2 = \frac{a}{A_4^0}(T_0 - T), \quad (\text{VIII}, 16)$$

т. е. при заданных давлении и составе сплава степень дальнего порядка изменяется пропорционально квадратному корню из $T_0 - T$ (вблизи T_0).

Исследуя зависимость степени дальнего порядка от состава или давления и разложив A_2 в ряд по степеням $x_A - x_{A,0}$ или $P - P_0$, можно аналогично получить, что $\eta \sim \sqrt{x_A - x_{A,0}}$ при $P = \text{const}$ и малых $x_A - x_{A,0}$, а также $\eta \sim \sqrt{P - P_0}$ при $x_A = \text{const}$ и малых $P - P_0$ (здесь P_0 и $x_{A,0}$ — значения переменных, отвечающие точке фазового перехода).

Подставив в (VIII, 15) и (VIII, 16) в разложение (VIII, 9), получим для равновесных упорядоченных состояний при $T \leq T_0$

$$G(T, P, x_A) = G_0 - \frac{a^2}{4A_4^0}(T_0 - T)^2. \quad (\text{VIII}, 17)$$

Для неупорядоченного сплава, как мы уже знаем, $G(P, T, x_A) = G_0(T, P, x_A)$. Это дает нам основание для исследования поведения других термодинамических функций при фазовом переходе II рода.

Исследуем поведение при фазовом переходе II рода энтропии и теплоемкости, пропорциональных первой и второй производным энергии Гиббса по температуре:

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T} = - \frac{\partial G_0}{\partial T} - \frac{a^2}{2A_4^0} (T_0 - T) = S_0 - \frac{a^2}{2A_4^0} (T_0 - T). \quad (\text{VIII}, 18)$$

При $T = T_0$ $S - S_0 = 0$; первая производная не имеет скачка.

$$C_p = - T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = - T \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} - \frac{a^2}{2A_4^0} \right) = C_{p,0} + \frac{a^2 T}{2A_4^0}. \quad (\text{VIII}, 19)$$

При $T = T_0$ $C_p - C_{p,0} = \frac{a^2 T_0}{2A_4^0} > 0$. Теплоемкость, кото-

рая пропорциональна второй производной, при фазовом переходе II рода изменяется скачком, причем теплоемкость упорядоченной фазы больше, чем неупорядоченной (λ -пик).

На рис. 52 представлена зависимость η^2 от T для β -латуни по экспериментальным данным (точки) и согласно теории (сплошная линия). Сравнение результатов теории и эксперимента показывает согласие при малых значениях степени дальнего порядка и расхождение при больших значениях η . Это естественно, так как теория применима только в области малых значений η (η — малый параметр!).

Изложенная теория неприменима для того весьма распространенного случая, когда упорядочение является фазовым переходом I рода. В этом случае степень дальнего порядка в точке фазового перехода изменяется скачком от $\eta = 0$ до некоторого конечного значения, вследствие чего использование η в качестве малого параметра разложения энергии Гиббса в ряд оказывается невозможным. По этой же причине теория Ландау неприменима и в том случае, когда упорядочение является фазовым переходом II рода, но рассматривается интервал температур значительно ниже T_0 , в котором $\eta \rightarrow 1$.

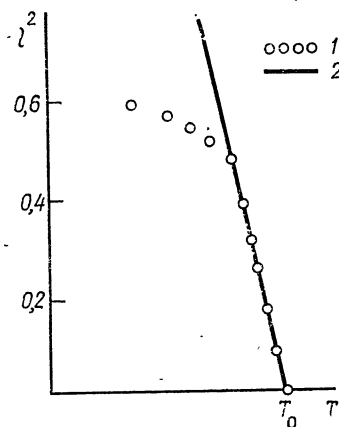


Рис. 52. Зависимость степени дальнего порядка от температуры в β -латуни: 1 — экспериментальные данные; 2 — теоретические данные

Для исследования фазовых переходов I рода и фазовых переходов II рода при температурах значительно ниже T_0 применима теория почти полностью упорядоченных сплавов.

ТЕОРИЯ ПОЧТИ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ

Рассмотрим по-прежнему твердый раствор замещения $A-B$, состав которого близок к стехиометрическому ($x_A \rightarrow \nu$). В таком случае при $T \ll T_0$ $\eta \rightarrow 1$, $P_A^{(2)}$ и $P_B^{(1)}$ малы, и можно считать каждую подрешетку разбавленным раствором «чужих» атомов в правильно заполненной подрешетке.

Обозначим $G_y(T, P)$ энергию Гиббса полностью упорядоченного раствора стехиометрического состава, содержащего N атомов и находящегося в неравновесном состоянии при температуре T . Если в таком полностью упорядоченном растворе заменить один атом A в узле типа (1) на атом B , энергия Гиббса изменится на величину $\chi_1 = \chi_1(T, P)$. Аналогично, изменение энергии Гиббса при замене одного атома B в узле типа (2) атомом A будет равно $\chi_2 = \chi_2(T, P)$.

Введем таким образом в узлы типа (1) $N_B^{(1)}$ атомов B и в узлы (2) $N_A^{(2)}$ атомов A . Пока будем считать их закрепленными, локализованными, в определенных узлах. Вклад в энергию Гиббса кристалла от такой замены будет равен $N_B^{(1)} \chi_1 + N_A^{(2)} \chi_2$. Вспомним, что

$$N_B^{(1)} = N^{(1)} P_B^{(1)} = \nu N P_B^{(1)} \text{ и } N_A^{(2)} = N^{(2)} P_A^{(2)} = (1 - \nu) N P_A^{(2)}.$$

Тогда можно записать этот же вклад в энергию Гиббса как

$$N \nu P_B^{(1)} \chi_1 + N (1 - \nu) P_A^{(2)} \chi_2. \quad (\text{VIII}, 20)$$

Здесь мы пока считаем, что «чужие» атомы в подрешетке сильно удалены друг от друга (их мало) и не взаимодействуют. Если значения $P_B^{(1)}$ и $P_A^{(2)}$ недостаточно малы, то нельзя пренебречь взаимным влиянием «чужих» атомов, так как возможно нахождение «чужих» атомов вблизи друг друга. Тогда в выражении для энергии Гиббса должны появиться члены второго порядка относительно $P_B^{(1)}$ и $P_A^{(2)}$. Обозначим их вклад

$$\lambda_{11} P_B^{(1)2} + \lambda_{12} P_B^{(1)} P_A^{(2)} + \lambda_{22} P_A^{(2)2}. \quad (\text{VIII}, 21)$$

Этот вклад тем меньше, чем меньше $P_B^{(1)}$ и $P_A^{(2)}$. В дальнейшем будем рассматривать только малые отклонения от полного порядка и пренебрегать вкладом (VIII, 21).

Перейдем теперь от кристалла с локализованными «чужими» атомами к реальному кристаллу, где они могут распределяться

по узлам данного типа произвольно. Необходимо при этом учесть вклад в энергию Гиббса от различных перестановок атомов внутри каждой подрешетки (такие перестановки не изменяют величины степени дальнего порядка).

Из статистической термодинамики известно, что

$$\Delta G_{\text{конф}} = -kT \ln W, \quad (\text{VIII}, 22)$$

где W — число способов разместить $N_B^{(1)}$ атомов B в $N^{(1)}$ узлах типа (1) и $N_A^{(2)}$ атомов A в $N^{(2)}$ узлах типа (2). Число различных перестановок равно отношению числа всех перестановок в подрешетке к произведению чисел неразличимых перестановок атомов A и B (когда меняются местами одинаковые атомы). С учетом перестановок в обеих подрешетках получаем

$$-kT \ln W = -kT \ln \frac{N^{(1)}!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \frac{N^{(2)}!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}. \quad (\text{VIII}, 23)$$

Применяя формулу Стирлинга

$$\ln(X!) = X \ln X - X \quad \text{при } X \gg 1$$

и выражая $N_i^{(k)}$ через $P_i^{(k)}$, N и ν , получаем

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{конф}} &= -kT \ln W = \\ &= kTN [\nu (P_A^{(1)} \ln P_A^{(1)} + P_B^{(1)} \ln P_B^{(1)}) + (1 - \nu) (P_A^{(2)} \ln P_A^{(2)} + P_B^{(2)} \ln P_B^{(2)})]. \end{aligned} \quad (\text{VIII}, 24)$$

Подставив в (VIII, 20) и (VIII, 24) значения $P_i^{(k)}$, выраженные, согласно (VIII, 4), через η , получим для энергии Гиббса реального кристалла

$$\begin{aligned} G &= G_y + N\nu [1 - x_A - (1 - \nu)\eta] \chi_1 + N(1 - \nu) (x_A - \nu\eta) \chi_2 + \\ &\quad + kTN \{ \nu [x_A + (1 - \nu)\eta] \ln [x_A + (1 - \nu)\eta] + \\ &\quad + \nu [1 - x_A - (1 - \nu)\eta] \ln [1 - x_A - (1 - \nu)\eta] + \\ &\quad + (1 - \nu) (x_A - \nu\eta) \ln (x_A - \nu\eta) + \\ &\quad + (1 - \nu) (1 - x_A + \nu\eta) \ln (1 - x_A + \nu\eta) \}. \end{aligned} \quad (\text{VIII}, 25)$$

Для нахождения равновесных значений степени дальнего порядка надо применить к (VIII, 25) условие равновесия, т. е. требование минимума энергии Гиббса:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0.$$

Дифференцируя (VIII, 25) по η и приравнявая производную к нулю, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \eta} &= -N(1-v)v(\chi_1 + \chi_2) + NkTv(1-v)\{\ln[x_A + (1-v)\eta] - \\ &\quad - \ln(x_A - v\eta) + \ln(1 - x_A + v\eta) - \ln[1 - x_A - (1-v)\eta]\} = \\ &= -N(1-v)v(\chi_1 + \chi_2) + NkT(1-v)v \ln \frac{[x_A + (1-v)\eta](1 - x_A + v\eta)}{(x_A - v\eta)[1 - x_A - (1-v)\eta]} = 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII}, 26)$$

Потенцируя (VIII, 26) и обозначая $\chi = \chi_1 + \chi_2$, находим

$$\frac{(x_A - v\eta)[1 - x_A - (1-v)\eta]}{[x_A + (1-v)\eta](1 - x_A + v\eta)} = e^{-\frac{\chi}{kT}}. \quad (\text{VIII}, 27)$$

Теперь покажем, что в области низких температур χ можно считать независимой от температуры. Для этого вернемся на время к рассмотрению кристалла с локализованным положением «чужих» атомов в подрешетках. Запишем для такого состояния кристалла выражение для энтропии

$$S_{\text{л}} = -\frac{\partial G_{\text{л}}}{\partial T} = S_y - Nv \frac{\partial \chi_1}{\partial T} P_B^{(1)} - N(1-v) \frac{\partial \chi_2}{\partial T} P_A^{(2)}. \quad (\text{VIII}, 28)$$

Здесь $S_y = -\frac{\partial G_y}{\partial T}$ — энтропия полностью упорядоченного раствора. При $T \rightarrow 0$, согласно постулату Планка, $S_{\text{л}}$ и $S_y \rightarrow 0$. Следовательно, при $T=0$ $\frac{\partial \chi_1}{\partial T} = \frac{\partial \chi_2}{\partial T} = 0$. Разложим теперь χ_1 и χ_2 в ряд по температуре в области низких температур и ограничимся двумя первыми членами

$$\chi_1 = \chi_1^0 + \left. \frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right|_{T=0} \cdot T; \quad \chi_2 = \chi_2^0 + \left. \frac{\partial \chi_2}{\partial T} \right|_{T=0} \cdot T. \quad (\text{VIII}, 29)$$

Из равенства нулю первых производных следует независимость χ_1 и χ_2 от температуры в области низких температур. Вместо (VIII, 29) имеем

$$\chi_1 = \chi_1^0; \quad \chi_2 = \chi_2^0; \quad \chi = \chi_1^0 + \chi_2^0 = \chi^0.$$

Для сплава стехиометрического состава ($x_A = v$) из (VIII, 27) получаем

$$\frac{v(1-v)(1-\eta)^2}{[v + (1-v)\eta][1 - v(1-\eta)]} = e^{-\frac{\chi^0}{kT}}. \quad (\text{VIII}, 30)$$

При $\eta \rightarrow 1$ знаменатель левой части (VIII, 30) мало отличается от единицы. Считая его равным единице, имеем

$$1 - \eta = \frac{1}{\sqrt{v(1-v)}} e^{-\frac{\chi^0}{2kT}}. \quad (\text{VIII}, 31)$$

Следовательно, степень дальнего порядка стремится к единице при понижении температуры по экспоненциальному закону.

Подставив (VIII, 31) в (VIII, 25), можно показать, что энергия Гиббса реального твердого раствора стехиометрического состава отличается от энергии Гиббса полностью упорядоченного раствора на слагаемое, экспоненциально стремящееся к нулю при $T \rightarrow 0$. Аналогичные слагаемые имеются у энтропии и других термодинамических функций.

Рассмотрим теперь случай, когда состав раствора не является точно стехиометрическим, но близок к нему, т. е. $\eta \rightarrow 1$. Обозначим $x_A - v = \delta_A$. Тогда числитель левой части (VIII, 27) приводится к виду

$$v(1-v)(1-\eta)^2 + (1-2v)\delta_A(1-\eta) - \delta_A^2,$$

а знаменатель, если пренебречь слагаемыми второго порядка малости, равен 1. Получаем квадратное уравнение относительно $1 - \eta$

$$v(1-v)(1-\eta)^2 - (2v-1)\delta_A(1-\eta) - (\delta_A^2 + e^{-\frac{\chi^0}{kT}}) = 0. \quad (\text{VIII}, 32)$$

Решая его, имеем

$$1 - \eta = \frac{2v-1}{2v(1-v)} \delta_A + \frac{1}{2v(1-v)} \sqrt{\delta_A^2 + 4v(1-v) \exp\left(-\frac{\chi^0}{kT}\right)}. \quad (\text{VIII}, 33)$$

Для структур с одинаковым числом узлов (1) и (2) типа ($v=0,5$) из (VIII, 33) получаем

$$1 - \eta = 2 \sqrt{\delta_A^2 + \exp\left(-\frac{\chi^0}{kT}\right)}. \quad (\text{VIII}, 34)$$

Из (VIII, 34) следует, что η максимальна при $\delta_A = 0$, т. е. для стехиометрического состава. Для структур с $v \neq 0,5$ состав максимального упорядочения смещен относительно стехиометрического состава.

Если температура упорядочения велика, то твердый раствор может находиться в почти полностью упорядоченном состоянии при довольно высоких температурах, когда нельзя считать χ_1 и χ_2 не зависящими от температуры. Тогда в рассмотренные уравнения вместо постоянной величины χ^0 будет входить функция от температуры $\chi(T)$. Разлагая ее в ряд по степеням $T - T_1$ вблизи

какой-либо температуры T_1 , следует учитывать по крайней мере член, линейно зависящий от температуры. Подробно рассматривать этот случай не будем.

В рассмотренном варианте теория неприменима при значительных отклонениях от стехиометрического состава. В таком случае нельзя считать вероятности $P_B^{(1)}$ и $P_A^{(2)}$ одновременно малыми величинами. Одна из них всегда будет значительно отличаться от нуля в связи с существенным неравенством числа атомов данного компонента и числа «нормальных» для этого компонента узлов кристаллической решетки. Поэтому пренебрежение квадратичными относительно этой вероятности членами окажется некорректным.

Таким образом, используя метод разложения энергии Гиббса в ряд по малому параметру, мы рассмотрели два крайних случая, когда степень дальнего порядка стремится к нулю (теория Ландау) или к единице (теория почти полностью упорядоченных сплавов). Возможности чисто термодинамической теории, как мы уже отмечали, ограничиваются этими крайними случаями.

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВОВ

В статистико-термодинамической теории явно используется конкретная модель сплавов. На основе этой модели определяются равновесные значения параметров и термодинамических функций системы. Рассмотрение не ограничивается какой-либо областью значений степени дальнего порядка или состава. Вместе с тем статистико-термодинамическая теория связана с рядом приближений и допущений. Наиболее существенными из них являются следующие.

1. Конкретность и упрощенность моделей.
2. Наиболее употребительная модель сплава основана на предположении, что энергия кристалла аддитивно складывается из суммы энергий взаимодействия пар атомов, зависящей от их взаимного расположения, и постоянного слагаемого, независимого от конфигурации.
3. Считается, что колебательная энергия атомов не зависит от конфигурации.
4. Предполагается, что энергия каждого парного взаимодействия не зависит от температуры, состава, степени дальнего порядка и конфигурации (от конфигурации зависит их сумма).
5. Не учитывается наличие макродефектов в кристалле.
6. Не учитываются особенности взаимодействия, связанные с перераспределением электронной плотности. Это может особенно сказаться на отличии принятой модели от реальной для сплавов переходных металлов с недостроенной внутренней электронной оболочкой.

Обилие допущений лишает теорию строго количественного характера; не всегда наблюдается хорошее согласие с эксперимен-

тальными данными. Однако качественные выводы, получаемые при использовании статистико-термодинамической теории упорядочения, в большинстве случаев хорошо отражают закономерности поведения реальных упорядочивающихся сплавов. Интерес представляет также ознакомление с самим статистико-термодинамическим подходом к проблеме упорядочения в кристалле.

Для определения равновесных свойств сплава при заданных температуре, объеме и концентрациях компонентов методом статистической термодинамики надо выразить статистическую сумму

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (\text{VIII}, 35)$$

использовать связь статистической суммы с термодинамическими функциями, наложить условия равновесия и решить получившиеся уравнения относительно интересующих нас параметров. В (VIII, 35) n означает номер состояния системы.

Состояние системы определяется распределением атомов по узлам кристаллической решетки и набором квантовых чисел, характеризующих: 1) тепловые колебания атомов; 2) состояние электронов проводимости; 3) состояния, связанные с другими степенями свободы (ядерные, магнитные, вращательные и т. д.). В рамках принятой модели мы считаем набор этих квантовых чисел заданным, не зависящим от конфигурации, и энергию кристалла в n -ом состоянии считаем состоящей из двух независимых слагаемых:

$$E_n = E_m + E_i, \quad (\text{VIII}, 36)$$

где E_i — конфигурационная энергия, т. е. часть энергии, зависящая от расположения атомов в кристалле; E_m — часть энергии, зависящая от совокупности квантовых чисел m , инвариантная относительно расположения атомов.

Заметим, что говоря об энергии кристалла, мы всегда имеем в виду энергию основного состояния, предполагая отсутствие возбуждения.

Представлению энергии в виде суммы двух вкладов соответствует представление статистической суммы в виде произведения двух сомножителей

$$Z = Z_0 Z_k, \quad (\text{VIII}, 37)$$

где

$$Z_0 = \sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (\text{VIII}, 38)$$

$$Z_k = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (\text{VIII}, 39)$$

Энергия Гельмгольца (свободная энергия) выражается через статистическую сумму (сумму по состояниям) следующим образом:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_0 - kT \ln Z_k = F_0 + F_k \quad (\text{VIII}, 40)$$

F_k — конфигурационная часть энергии Гельмгольца. В дальнейшем нас будет интересовать именно F_k (а значит и Z_k). Следовательно, возникает задача выразить E_i . Конфигурационная энергия E_i может быть представлена (приблизительно!) как сумма энергий парного взаимодействия, т. е. как сумма энергий взаимодействий между отдельными попарно взятыми атомами, находящимися на разных расстояниях друг от друга.

Для бинарного сплава $A-B$ запишем

$$E_i = - \sum_{l=1}^{l_{\text{макс}}} [N_{AA}^{(l)} v_{AA}(\rho_l) + N_{BB}^{(l)} v_{BB}(\rho_l) + N_{AB}^{(l)} v_{AB}(\rho_l)]. \quad (\text{VIII}, 41)$$

Здесь l — номер координационной сферы; v_{AA} , v_{AB} , v_{BB} — взятые с обратным знаком энергии взаимодействия между атомами $A-A$, $A-B$ и $B-B$, находящимися на расстояниях ρ_l , где ρ_l — радиус l -той координационной сферы; $N_{AA}^{(l)}$, $N_{AB}^{(l)}$ и $N_{BB}^{(l)}$ — числа пар атомов $A-A$, $A-B$ и $B-B$, находящихся на расстояниях ρ_l .

Выражение (VIII, 41) описывает общий случай учета всех парных взаимодействий, но содержит слишком большое число параметров и поэтому, конечно, нуждается в упрощении.

Наиболее распространенным приближением является учет только взаимодействия ближайших соседей (ограничение первой координационной сферой). Физическое основание такого приближения — быстрое убывание энергии взаимодействия с увеличением межатомного расстояния. Вместе с тем учет взаимодействия только ближайших соседних атомов является весьма грубым приближением.

Уравнение (VIII, 41) для одной координационной сферы запишется в виде

$$E_i = -(N_{AA} v_{AA} + N_{BB} v_{BB} + N_{AB} v_{AB}). \quad (\text{VIII}, 42)$$

Если координационное число первой координационной сферы обозначить z , то число атомов, соседних с атомами A , будет равно N_{Az} . Вычитая из этого числа число пар $A-B$, обозначаемое как N_{AB} , получим удвоенное число пар $A-A$ (так как, перебирая все атомы A , мы каждую пару $A-A$ будем учитывать дважды). Тогда число пар $A-A$ равно

$$N_{AA} = \frac{1}{2} (N_{Az} - N_{AB}), \quad (\text{VIII}, 43)$$

Аналогично, число пар $B-B$ выразится следующим образом:

$$N_{BB} = \frac{1}{2} (N_{Bz} - N_{AB}). \quad (\text{VIII}, 44)$$

Подставив (VIII, 43) и (VIII, 44) в (VIII, 42), получим

$$\begin{aligned} E_i &= -\frac{1}{2} [(N_A z - N_{AB}) v_{AA} + (N_B z - N_{AB}) v_{BB} + 2N_{AB} v_{AB}] = \\ &= -\frac{1}{2} [N_{AB} (2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}) + z (N_A v_{AA} + N_B v_{BB})] = \\ &= -\frac{1}{2} [\omega N_{AB} + z (N_A v_{AA} + N_B v_{BB})], \end{aligned} \quad (\text{VIII, 45})$$

где $\omega = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$. Назовем эту величину энергией упорядочения. Второе слагаемое в квадратной скобке не зависит от расположения атомов в кристалле, а зависит лишь от чисел атомов компонентов и их энергий парных взаимодействий, т. е. только от свойств компонентов. От конфигурации зависит только первое слагаемое.

Таким образом, введя допущение о взаимной независимости конфигурационной и неконфигурационной составляющих энергии и ограничившись рассмотрением только взаимодействий между ближайшими соседними атомами, мы сильно упростили задачу. Однако даже в таком упрощенном виде она требует для решения описания корреляции в кристалле, т. е. учета влияния заполнения данного узла атомом определенного сорта на вероятности того или иного заполнения соседних позиций.

Для трехмерного кристалла существуют приближенные методы решения этой проблемы, некоторые из которых не ограничиваются первой координационной сферой. Рассмотрение этих методов выходит за рамки настоящей книги. Для более глубокого изучения вопроса можно рекомендовать приведенные в списке литературы монографии М. А. Кривоглаза и А. А. Смирнова и А. Г. Хачатуряна. Подробная библиография, включающая обзоры и современные оригинальные работы, приведена в статье Э. В. Козлова¹.

Мы ограничимся рассмотрением самой простой теории, не учитывающей корреляции в расположении атомов, — теории Горского—Брэгга—Вильямса.

Предполагается, что атомы данного сорта могут занимать те или иные узлы данного типа (в пределах данной подрешетки) хаотически, независимо от того, какие атомы занимают соседние узлы. Это допущение эквивалентно утверждению, что N_{AB} зависит только от степени дальнего порядка. Следовательно, и энергии различных конфигураций, согласно (VIII, 45), зависят только от степени дальнего порядка и одинаковы при равных η .

Конфигурационный множитель статистической суммы Z_k можно представить в виде

$$Z_k = \sum_{\eta} Z_{\eta} = \sum_{\eta} \sum_{k, i}^{N \Omega} e^{-\frac{\eta E_i}{kT}}, \quad (\text{VIII, 46})$$

¹ См. в списке литературы к гл. VIII.

где Z_η — сумма по всем конфигурациям при заданном значении η . По существу (VIII, 46) получается из (VIII, 39) разбиением суммирования по всем конфигурациям на два этапа: сначала суммирование производится при заданных значениях η , а потом суммируются полученные «частичные суммы» (суммирование по всем значениям η).

Поскольку E_i зависит только от η , экспоненты, стоящие под знаком $\sum_i^{(\eta)}$, одинаковы, а их число равно числу различных конфигураций при заданной η (W_η). Тогда вместо (VIII, 46) можно записать

$$Z_k = \sum_{\eta} W_{\eta} e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (\text{VIII}, 47)$$

Согласно (VIII, 40) и (VIII, 47) имеем

$$F_k = -kT \ln Z_k = -kT \ln \sum_{\eta} W_{\eta} e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (\text{VIII}, 48)$$

Мы не можем логарифмировать сумму, поэтому должны сделать очередное приближение, обычное для статистико-термодинамического аппарата. Как следует из статистической физики, основной вклад в $\sum_{\eta} Z_{\eta}$ вносит максимальное слагаемое $Z_{\bar{\eta}}$, где

$\bar{\eta}$ — значение η , при котором Z_{η} принимает максимальное значение. Для больших значений N (достаточно большой кристалл) логарифм суммы можно заменить логарифмом максимального слагаемого:

$$\ln \sum_{\eta} Z_{\eta} \simeq \ln Z_{\bar{\eta}} = -\frac{E_i(\bar{\eta})}{kT} + \ln W_{\bar{\eta}}. \quad (\text{VIII}, 49)$$

Подставив (VIII, 49) в (VIII, 48), получим

$$F_k \simeq -kT \ln Z_{\bar{\eta}} = E_i(\bar{\eta}) - kT \ln W_{\bar{\eta}}. \quad (\text{VIII}, 50)$$

Число конфигураций можно выразить через $N_i^{(k)}$, как это было сделано в теории почти полностью упорядоченных сплавов (уравнение (VIII, 23)):

$$W_{\eta}^1 = \frac{N^{(1)}!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \frac{N^{(2)}!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}, \quad (\text{VIII}, 23a)$$

¹ Здесь и в дальнейшем для простоты опускаем надчеркивание символа η .

а для E_i мы уже записали выражение (VIII, 45). Теперь нам необходимо выразить $N_i^{(k)}$ и N_{AB} через состав сплава и степень дальнего порядка. В общем случае это невозможно, так как $N_i^{(k)}$ и N_{AB} зависят не только от состава и степени дальнего порядка, но и от типа кристаллической структуры. Поэтому здесь как раз и необходимо ввести конкретную модель кристалла.

Рассмотрим кристалл сплава $A-B$, имеющий одинаковое число узлов типа (1) и типа (2), так что $N^{(1)} = N^{(2)} = \frac{N}{2}$; $\nu = 1/2$.

При этом каждый узел типа (1) окружен только узлами типа (2) и каждый узел типа (2) окружен только узлами типа (1). Такую решетку имеет, например, уже рассмотренная нами β -латунь, а также ряд других структур (структура типа NaCl и др.).

В таких структурах число всех ближайших соседств типа $A-B$ будет складываться из случаев, когда атом A находится в узле типа (1), а некоторое количество атомов B размещено в соседних узлах типа (2) и когда атом A находится в узле типа (2), а окружающие узлы типа (1) частично заняты атомами B . Вследствие отсутствия корреляции (это приближение, как мы уже указывали, лежит в основе теории Горского — Брэгга — Вильямса) вероятности заполнения узлов атомами того или другого сорта взаимно независимы, и вероятность сложного события равна произведению вероятностей простых событий. На основании этого запишем для N_{AB}

$$N_{AB} = \frac{Nz}{2} (P_A^{(1)} P_B^{(2)} + P_B^{(1)} P_A^{(2)}), \quad (\text{VIII}, 51)$$

где $\frac{Nz}{2}$ — число всех пар ближайших соседних атомов, а $P_i^{(k)}$ — вероятности нахождения атомов i -того компонента в узлах типа (k) . Подставив значение $P_i^{(k)}$ по (VIII, 4) и получившееся значение N_{AB} в (VIII, 45), получим для E_i

$$E_i = -\frac{Nz}{2} \left\{ \left[x_A(1-x_A) + \frac{\eta^2}{4} \right] \omega + x_A v_{AA} + (1-x_A) v_{BB} \right\} \quad (\text{VIII}, 52)$$

(при выводе мы учли, что согласно модели $\nu = 1/2$).

Подставив в (VIII, 23а) $N^{(1)} = N^{(2)} = \frac{N}{2}$ (согласно модели) и значения $N_i^{(k)}$ по (VIII, 1) и (VIII, 4), можно получить явное выражение W_η через x_A и η , подстановка которого вместе с (VIII, 52) в (VIII, 50) и применение формулы Стирлинга дают окончательно для конфигурационного слагаемого энергии Гельмгольца кристалла

$$F_k = -\frac{Nz}{2} \left\{ x_A v_{AA} + (1 - x_A) v_{BB} + w \left[x_A (1 - x_A) + \frac{\eta^2}{4} \right] \right\} + \\ + \frac{NkT}{2} \left\{ \left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) + \right. \\ + \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) + \\ \left. + \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \right\}. \quad (\text{VIII}, 53)$$

Теперь остается применить к (VIII, 53) условие равновесия как условие минимума энергии Гельмгольца

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F_k}{\partial \eta} = 0. \quad (\text{VIII}, 54)$$

Отметим, что условие равновесия кристалла совпадает с условием максимума Z_η

$$\frac{\partial F_k}{\partial \eta} = -\frac{kT}{Z_\eta} \frac{\partial Z_\eta}{\partial \eta} = 0; \text{ значит } \frac{\partial Z_\eta}{\partial \eta} = 0 \quad (Z_\eta \neq 0),$$

т. е. равновесные значения η будут как раз такими, которые обеспечивают максимальное значение Z_η .

После дифференцирования (VIII, 53) по η , приравнивания производной нулю и преобразований получим

$$\ln \frac{\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right)}{\left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right)} = z \frac{w}{kT} \eta. \quad (\text{VIII}, 55)$$

Уравнение (VIII, 55) и является результатом применения теории Горского—Брэгга—Вильямса к вышеописанной модели. Левая часть (VIII, 55) представляет собой сложную логарифмическую функцию η , а правая — линейную функцию η . График ее в координатах $z \frac{w}{kT} \eta - \eta$ представляет собой прямую, проходящую через начало координат, угол наклона которой к оси η определяется величиной $1/T$. Равенство левой и правой частей задает точку пересечения этой прямой с логарифмической кривой графика левой части. Абсциссой точки пересечения является равновесное значение η .

На рис. 53 представлен такой график для частного случая стехиометрического кристалла $x_A = v = 1/2$. В таком случае (VIII, 55) переходит в

$$\ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{z}{2} \frac{w}{kT} \eta. \quad (\text{VIII}, 56)$$

Из рис. 53 видно, что рассмотренный случай приводит к фазовому переходу II рода (η непрерывно изменяется с изменением температуры до $\eta=0$). В то же время применение теории Горского—Брэгга—Вильямса к некоторым другим моделям может приводить к фазовому переходу I рода.

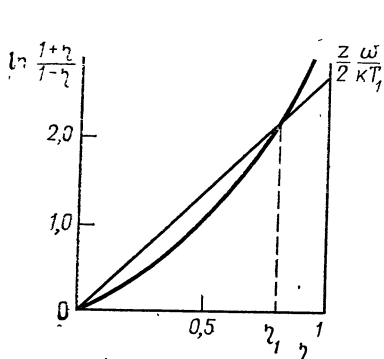


Рис. 53. График уравнения (VIII, 56). η_1 — значение η при $T=T_1$

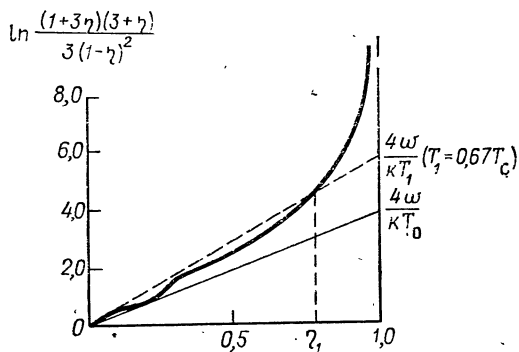


Рис. 54. График уравнения (VIII, 58) для $x_A=0,25$. T_0 — температура фазового перехода I рода

Например, рассмотрим модель, описывающую реальную структуру типа AuCu_3 (ГЦК). Будем считать узлами типа (1) вершины кубических ячеек, а узлами типа (2) — центры их граней. В таком случае $N^{(1)} = \frac{1}{4} N$; $N^{(2)} = \frac{3}{4} N$; $\nu = \frac{1}{4}$; $1 - \nu = \frac{3}{4}$. Координационное число первой координационной сферы $z=12$, причем для узлов типа (1) все ближайшие соседи — узлы типа (2), а для узлов типа (2) имеется 4 соседних узла типа (1) и 8 соседних узлов типа (2). Для этой модели число пар AB выразится как

$$N_{AB} = 3N(P_A^{(1)}P_B^{(2)} + P_A^{(2)}P_B^{(1)} + 2P_A^{(2)}P_B^{(2)}). \quad (\text{VIII}, 57)$$

Применяя рассмотренный уже аппарат теории Горского—Брэгга—Вильямса, получаем вместо (VIII, 55)

$$\ln \frac{\left(x_A + \frac{3}{4}\eta\right)\left(1 - x_A + \frac{1}{4}\eta\right)}{\left(x_A - \frac{1}{4}\eta\right)\left(1 - x_A - \frac{3}{4}\eta\right)} = 4 \frac{\omega}{kT} \eta. \quad (\text{VIII}, 58)$$

Графики левой и правой частей уравнения (VIII, 58) при $x_A=0,25$ представлены на рис. 54, из которого видно, что η убывает непрерывно только до значения $\eta \simeq 0,2$, при котором наступает разрыв, характерный для упорядочения — фазового перехода I рода

Не следует ожидать количественного согласия результатов применения теории Горского—Брэгга—Вильямса с эксперимен-

тальными данными. В некоторых случаях эта теория приводит даже к качественно неверным результатам. Например, для структуры типа AuSi она приводит к фазовому переходу II рода, что противоречит эксперименту.

Имея в виду обилие сделанных допущений, не следует удивляться ограниченности теории. Вместе с тем преимуществами ее являются простота аппарата и в основном верное отражение характера зависимости степени дальнего порядка от температуры и состава.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ И ТЕРМОДИНАМИКА

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Существование соединений переменного состава тесно связано с наличием дефектов в кристаллической решетке. Действительно, для любого типа структуры характерно фиксированное соотношение между количествами узлов различных типов. Существование соединений, состав которых не отвечает этому соотношению, указывает однозначно на существование дефектов. Больше того, даже в кристаллической решетке строго стехиометрического состава при температурах больше 0°K существует конечное количество дефектов, образующихся за счет теплового разупорядочения.

Различают дефекты микроскопические и макроскопические. Макроскопические дефекты (дислокации, границы зерен и др.) не являются равновесными. При длительном отжиге их концентрация уменьшается и, хотя в реальном кристалле макродефекты всегда в некотором количестве присутствуют, обычно можно пренебречь их влиянием на термодинамические свойства кристаллов. В дальнейшем мы не будем рассматривать макродефекты, ограничиваясь рассмотрением микроскопических, или точечных, дефектов.

Точечные дефекты — это дефекты, имеющие размеры порядка размера атомов. Они существуют в равновесии и, следовательно, могут и должны оказывать влияние на термодинамические свойства и условия равновесного существования фаз переменного состава.

К точечным дефектам относятся: 1) вакансии (отсутствие атома в одном из узлов решетки), 2) атомы в междоузлиях, 3) дефекты замещения (замещение атома одного компонента в «нормальном» для него узле атомом другого компонента, т. е. расположение атома в «чужом» узле).

Возможны комбинации этих основных дефектов, из которых наиболее распространенной и важной является комбинация вакансии с атомом в междоузлиях, т. е. перемещение атома какого-либо компонента из его нормального узла в междоузлие (так называемый «дефект по Френкелю»).

При образовании в стехиометрическом кристалле дефектов только за счет теплового разупорядочения состав кристалла не

изменяется. Дефекты затрагивают симметрично все подрешетки кристалла (например, вакансии в обеих подрешетках бинарного кристалла — «дефект по Шоттки») или образуются комбинации дефектов, взаимно компенсирующие изменения состава отдельных подрешеток (например, «дефект по Френкелю»). Это явление иногда называют симметрией дефектов.

Для обозначения дефектов предложено несколько систем символов. Приведем две системы, наиболее распространенные в современной литературе. Одна из них предложена А. Л. Ризом, автором монографии «Химия кристаллов с дефектами», а другая — Ф. Крёгером, автором большой серии работ в области химии фаз переменного состава и фундаментальной книги «Химия несовершенных кристаллов».

В табл. 10 приведены обозначения структурных элементов и дефектов в обеих этих системах.

Таблица 10

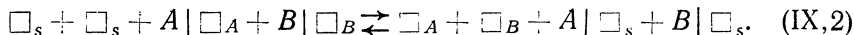
Обозначения позиций в кристалле и точечных дефектов

Понятия	Обозначения	
	по Ризу	по Крёгеру
Узел решетки, нормальный для атома A (типа A)	$\square_A$	
Междоузлие	Δ	
Поверхностный узел решетки	$\square_s$	
Занятый нормально узел	$A/\square_A$	A_A
Атом A в междоузлии	A/Δ	A_i
Вакантный узел типа A	$0/\square_A = \square_A$	V_A
Атом B в узле типа A (дефект замещения)	$B/\square_A$	B_A
Дефект по Шоттки в стехиометрическом AB	$\square_A + \square_B$	$V_A + V_B$
Дефект по Френкелю в стехиометрическом AB	$\square_A + A/\Delta$	$V_A + A_i$
Дефект замещения в стехиометрическом AB	$A/\square_B + B/\square_A$	$A_B + B_A$
Отсутствие дефектов		0

Пользуясь такими обозначениями, можно записать уравнения квазихимических процессов с участием дефектов. Например, образование пары вакансий в подрешетках стехиометрического AB (дефект по Шоттки) можно записать так:



или



Изменение состава по сравнению с точно стехиометрическим, идеальным для данного типа структуры, составом нарушает симметрию дефектов. При составах, близких к стехиометрическому,

вполне вероятно одновременное существование дефектов различных типов, причем их концентрации не слишком сильно отличаются друг от друга. При большом избытке одного из компонентов наблюдается большое различие в концентрациях разных дефектов, так что часто можно пренебречь существованием дефектов всех типов, кроме доминирующего.

Образование дефекта связано с затратой некоторой энергии (энергия образования дефекта) и вызывает местное искажение энергетического поля кристалла. Имеется также некоторый сдвиг положений равновесия соседних с дефектом атомов в кристаллической решетке.

Например, атомы, соседние с образовавшейся вакансией, будут несколько сдвигаться в сторону центра вакансии; атомы, соседние с внедренным в междоузлие атомом, наоборот, будут раздвигаться и т. д. Благодаря такому сдвигу местное искажение решетки, в принципе, «размазано» на некоторую область вблизи дефекта, хотя величина искажения быстро убывает по мере удаления от дефекта.

Энергия образования дефекта является весьма важной величиной для определения условий равновесного существования кристаллических фаз, содержащих точечные дефекты. В следующей главе мы вернемся к ее рассмотрению в связи со статистико-термодинамической теорией фаз переменного состава. Здесь лишь отметим, что делались многочисленные попытки теоретически рассчитать энергии образования дефектов различных типов.

Простейшей моделью для такого расчета была бы модель кристалла, в котором действуют центральные силы, причем вблизи дефекта (например, вакансии) не происходит смещения атомов из их нормальных положений. Тогда энергия образования вакансии (E^h) была бы просто равна энергии сублимации (E_c), отнесенной к числу атомов в кристалле. Однако в такой простейшей модели не учитывается выигрыш энергии от перераспределения атомов (и электронов) вокруг вакансии. Если обозначить этот вклад в энергию образования вакансии W^h , то можно в общем виде написать

$$E^h = E_c - W^h. \quad (\text{IX},3)$$

Учет W^h весьма сложен, так как W^h зависит от многих факторов, взаимодействующих между собой (изменения плотности электронов, их энергетического спектра, колебательных частот и т. д.).

Хантингтон и Зейтц (1942) провели расчет энергии образования вакансии в меди и получили значение $E^h \simeq 1$ эВ (1 эВ = 23,06 ккал/моль). В табл. 11 приведены результаты расчетов этих авторов, а также более поздних расчетов Фуми и Зегера для энергий образования вакансий в металлах I группы периодической системы. Подобные же расчеты были проведены для энергии образования междоузельных атомов. Более подробные сведения о расчетах энергий образования дефектов и некоторых

Me	E^h , эВ	Автор	Me	E^h , эВ	Автор
Cu	1—1,2	Хантингтон, Зейтц	Au	0,77	Зегер
Cu	0,9	Фуми	Li	0,55	Фуми
Cu	0,81—1,0	Зегер	Na	0,53	»
Ag	0,6	Фуми	K	0,36	»
Ag	0,92	Зегер	Rb	0,31	»
Au	0,6	Фуми	Cs	0,26	»

комплексов дефектов имеются в книге Дамаска и Динса (см. список литературы).

В связи с тем что образование дефекта создает местное искажение энергетического поля кристалла, энергия связи в кристалле должна зависеть от концентрации дефектов, а значит — и от состава фазы. А именно следует ожидать, что энергия связи будет уменьшаться с увеличением концентрации дефектов. Мерой энергии кристаллической решетки может служить энтальпия атомизации, определяемая как

$$\Delta H_{A_x B_{1-x}}^{\text{ат}} = -\Delta H_{f, A_x B_{1-x}} + x \Delta H_A^{\text{ат}} + (1-x) \Delta H_B^{\text{ат}} \quad (\text{IX}, 4)$$

и являющаяся по существу энергией разрыва всех связей в кристалле с образованием изолированных атомов компонентов. Проследим на примере фазы переменного состава в системе кобальт—теллур изменение энтальпии атомизации с изменением концентрации вакансий. Эта фаза имеет структуру типа арсенида никеля и существует при 700 К в интервале составов приблизительно от 45 до 36 ат. % Со, т. е. при значительном избытке теллура по сравнению с составом $x=0,5$, идеальным для данного типа структуры. Согласно структурным данным, в фазах этого типа при избытке непереходного металла (в данном случае — теллура) доминирующим типом дефектов являются вакансии в подрешетке переходного элемента (кобальта). Учитывая большой избыток одного из компонентов, можно пренебречь существованием дефектов других типов и выразить концентрацию вакансий в фазе $\text{Co}_x\text{Te}_{1-x}$ через атомную долю кобальта:

$$\theta^h = \frac{N_{\text{Te}} - N_{\text{Co}}}{N^{(\text{Te})}} = \frac{1-x-x'}{1-x_g} = \frac{1-2x}{1-x}, \quad (\text{IX}, 5)$$

где θ^h — концентрация вакансий; N_{Te} , N_{Co} — числа атомов теллура и кобальта в решетке; $N^{(\text{Te})}$ — число узлов в подрешетке теллура ($N^{(\text{Te})}=N_{\text{Te}}$, так как подрешетка теллура считается заполненной целиком).

Таблица 12

Энтальпии атомизации теллуридов кобальта при 700 К

$\theta^h = \frac{1-2x}{1-x}$	0,20	0,24	0,28	0,32	0,37	0,40
$\Delta H_{\text{Co}_x\text{Te}_{1-x}}^{\text{ат}}, \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$	76,3	75,8	75,2	74,5	73,6	72,9

В табл. 12 приведены значения энтальпий атомизации теллуридов кобальта переменного состава, рассчитанные в соответствии с (IX, 4) по экспериментальным значениям энтальпий образования ΔH_f и справочным данным для энтальпий атомизации компонентов.

Энтальпия атомизации (а значит, и энергия связи в кристаллической решетке) медленно понижается с увеличением концентрации вакансий (табл. 12). Аналогичные результаты были получены и для ряда других фаз переменного состава.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И УПОРЯДОЧЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

Когда концентрация дефектов в кристалле невелика, отдельные дефекты удалены друг от друга и их взаимным влиянием можно пренебречь. При больших концентрациях дефектов расстояния между соседними дефектами невелики и можно ожидать частичного перекрытия областей локального искажения энергетического поля кристалла, связанных с образованием точечных дефектов. Перекрытие этих областей приводит к возникновению сил взаимодействия между дефектами (притяжение или отталкивание). Любое взаимодействие, если оно осуществляется в системе частиц (например, в кристалле), стремится привести систему в некоторое упорядоченное состояние, при котором позиции атомов и дефектов будут обусловлены требованием минимума энергии.

Тенденции к упорядочению дефектов противостоят тепловое разупорядочение, увеличивающееся при повышении температуры. Поэтому при высоких температурах следует ожидать хаотического или близкого к хаотическому распределения дефектов, а при низких — образования упорядоченных фаз.

С термодинамической точки зрения это можно рассмотреть следующим образом. Стабильность фазы определяется энергией Гиббса ее образования. Обозначим $\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S'$ энергию Гиббса образования неупорядоченной фазы из одной или смеси двух упорядоченных фаз, конкурирующих с ней по стабильности в некотором интервале температур. Поскольку при разупорядочении необходимо нарушить некоторые связи в кристалле, энталь-

пия разупорядочения положительна ($\Delta H' > 0$). Энтропия разупорядочения также всегда всегда положительна. Тогда при высоких температурах член $T\Delta S'$ по абсолютной величине может превысить $\Delta H'$, и $\Delta G'$ станет отрицательной, т. е. неупорядоченная фаза будет стабильна при высокой температуре, а ниже некоторой критической температуры окажется нестабильной по сравнению с упорядоченной фазой или смесью упорядоченных фаз.

Упорядочение дефектов может приводить к выделению при понижении температуры упорядоченной фазы, структура которой родственна структуре высокотемпературной неупорядоченной

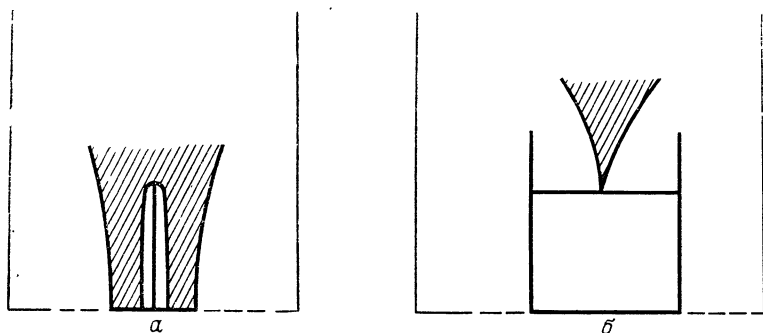


Рис. 55. Участки диаграмм состояния с фазовыми переходами вследствие упорядочения дефектов (заштрихованы области гомогенности неупорядоченных фаз):

a — образование сверхструктуры; *б* — эвтектидный распад неупорядоченной фазы

фазы, но отличается от нее появлением новых структурных элементов, отражающих упорядоченное расположение дефектов (сверхструктура). Примерами могут служить сверхструктуры в ряде металлических систем (Au—V, Co—Ge и др.), в системах металл — халькоген (Cr—S, Fe—Se и др.), металл — кислород и т. д.

На рис. 55, *a* показан участок диаграммы состояния, в котором происходит выделение упорядоченной фазы — сверхструктуры.

В другом случае неупорядоченная фаза при понижении температуры становится нестабильной по сравнению с двухфазной смесью более упорядоченных фаз, которые имеют структуры, совершенно отличающиеся от структуры неупорядоченной фазы. Происходит эвтектидный распад фазы. Соответствующий этому случаю участок диаграммы состояния показан на рис. 55, *б*. Переходы этого типа имеются, например, в системах Fe—Te, Ni—In и др.

Интегральные термодинамические функции образования сплавов из компонентов обычно мало чувствительны к особен-

ностям строения фаз. Гораздо более интересную информацию дают зависимости парциальных термодинамических функций (химического потенциала и парциальной энтропии) от состава в пределах областей гомогенности фаз.

Вагнер и Шоттки (1930) показали, что если в твердом растворе некоторого состава имеется упорядочение, то на графике зависимости химического потенциала компонента от состава при составе максимального упорядочения появляется точка перегиба. Эландер (1933) теоретически исследовал зависимости парциальной энтропии компонента от состава в твердом растворе с упорядочением и обнаружил, что при полном упорядочении кривая $\Delta \bar{S}_i(x_i)$ претерпевает разрыв при составе полного упорядочения, а при частичном упорядочении на этой кривой появляются максимум и минимум по обе стороны от состава максимального упорядочения. Экстремумы на кривой $\Delta \bar{S}_{Cd}(x_{Cd})$ системы Ag—Cd были им обнаружены также экспериментально.

Не рассматривая сложный ход рассуждений и математический аппарат работы Эландера, покажем другим путем, что при полном упорядочении на зависимости парциальной энтропии от состава появляется разрыв.

Если в системе A—B при некотором стехиометрическом составе $x_A = v$ имеется полное упорядочение ($\eta = 1$), то можно выделить две подсистемы: A—A_vB_{1-v} и A_vB_{1-v}—B, рассматривая полностью упорядоченный сплав A_vB_{1-v} как соединение, являющееся компонентом этих подсистем. Тогда интегральная энтропия образования в подсистеме A—A_vB_{1-v} выразится следующим образом:

$$\Delta S_{cm} = \Delta S^{нд} + \Delta S^{изб} = \Delta S^{изб} - R [x'_A \ln x'_A + (1 - x'_A) \ln (1 - x'_A)] \quad (IX,6)$$

(штрихами обозначены молярные доли компонентов подсистемы A—A_vB_{1-v}).

Парциальная энтропия A в подсистеме A—A_vB_{1-v} равна

$$\Delta \bar{S}_A = \Delta S_{cm} + (1 - x'_A) \frac{d \Delta S_{cm}}{d x'_A} = \Delta \bar{S}_A^{изб} - R \ln x'_A. \quad (IX,7)$$

A_vB_{1-v} — полностью упорядоченный сплав, поэтому концентрация свободного компонента A x'_A стремится к 0 при $x_A \rightarrow v$. Следовательно, $\Delta \bar{S}_A \rightarrow \infty$ при $x_A \rightarrow v$. Аналогичное рассуждение применимо и к подсистеме A_vB_{1-v}—B.

При частичном упорядочении парциальная энтропия образования сплава не претерпевает разрыва. Чтобы рассмотреть случай неполного, но весьма существенного упорядочения, воспользуемся теорией почти полностью упорядоченных твердых растворов (см. гл. VIII): Положим $v=0,5$ (числа узлов обоих типов

одинаковы). Отметим, что при этом состав $x_A = v = 0,5$ будет составом максимального упорядочения (см. гл. VIII).

Будем считать, что основным вкладом в энтропию образования сплава A_xB_{1-x} является конфигурационный вклад. В реальных системах могут быть существенными и другие слагаемые энтропии образования, но особенности зависимости конфигурационного вклада от состава проявятся и на концентрационной зависимости полной энтропии образования.

Согласно формуле Больцмана конфигурационная энтропия образования может быть представлена следующим уравнением:

$$\Delta S_{\text{конф}} = k \ln W = k \ln \frac{N^{(1)}!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \frac{N^{(2)}!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!} =$$

$$= -0,5 R [P_A^{(1)} \ln P_A^{(1)} + P_B^{(1)} \ln P_B^{(1)} + P_A^{(2)} \ln P_A^{(2)} + P_B^{(2)} \ln P_B^{(2)}]; \quad (\text{IX}, 8)$$

обозначения везде те же, что и в гл. VIII.

Согласно уравнениям (VIII, 4) вероятности $P_i^{(k)}$ зависят от x_A и η . Степень дальнего порядка в свою очередь зависит от состава. Чтобы получить эту зависимость в явном виде, используем уравнение (VIII, 34):

$$1 - \eta = 2 \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + \exp\left(-\frac{\chi_0}{kT}\right)}, \quad (\text{VIII}, 34a)$$

действительное для малых значений $1 - \eta$. Обозначим $\exp\left(-\frac{\chi_0}{kT}\right) = A$, получим

$$\eta = 1 - 2 \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + A}. \quad (\text{IX}, 9)$$

Подставив $v = 0,5$ и (IX, 9) в (VIII, 4), получим

$$P_A^{(1)} = x_A + 0,5 - \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + A};$$

$$P_A^{(2)} = x_A - 0,5 + \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + A};$$

$$P_B^{(1)} = 0,5 - x_A + \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + A};$$

$$P_B^{(2)} = 1,5 - x_A - \sqrt{(x_A - 0,5)^2 + A}. \quad (\text{IX}, 10)$$

Конфигурационный вклад в парциальную энтропию образования запишется следующим образом:

$$\Delta \bar{S}_{A, \text{конф}} = \Delta S_{\text{конф}} + (1 - x_A) \frac{d \Delta S_{\text{конф}}}{dx_A} =$$

$$= -0,5 R \left\{ \left[P_A^{(1)} + (1 - x_A) \frac{dP_A^{(1)}}{dx_A} \right] \ln P_A^{(1)} + \right.$$

$$\left. + \left[P_A^{(2)} + (1 - x_A) \frac{dP_A^{(2)}}{dx_A} \right] \ln P_A^{(2)} + \right.$$

$$+ \left[P_B^{(1)} + (1 - x_A) \frac{dP_B^{(1)}}{dx_A} \right] \ln P_B^{(1)} + \left[P_B^{(2)} + (1 - x_A) \frac{dP_B^{(2)}}{dx_A} \right] \ln P_B^{(2)} \}. \quad (\text{IX}, 11)$$

Подстановкой в (IX, 11) значений $P_i^{(k)}$ по (IX, 10) можно получить в явном виде зависимость $\Delta \bar{S}_{A, \text{конф}}$ от x_A . Это выражение громоздко и его трудно исследовать аналитически. Вместе с тем значения $\Delta S_{\text{конф}}$ и $\Delta \bar{S}_{A, \text{конф}}$ можно найти расчетом по уравнениям (IX, 8) и (IX, 11) для любого x_A при заданном значении A .

На рис. 56 приведены графики $\Delta S_{\text{конф}} - x_A$ и $\Delta \bar{S}_{A, \text{конф}} - x_A$ для случая, когда $A = 0,0025$, что соответствует значению $\eta = 0,9$ при $x_A = v = 0,5$. Здесь отчетливо видны экстремумы кривой $\Delta \bar{S}_{A, \text{конф}} = f(x_A)$ по обе стороны от состава максимального упорядочения. Отметим, что этот очень важный качественный результат получен без использования какой-либо конкретной модели раствора и поэтому обладает общностью.

В качестве примера на рис. 57 приведены графики зависимости $\Delta \mu_{\text{Co}}$ и $\Delta \bar{S}_{\text{Co}}$ от состава в пределах области гомогенности γ -фазы со структурой типа NiAs в системе Co—Te. Они построены на основании экспериментальных данных, полученных авторами совместно с О. Б. Матласевич методом электродвижущих сил. На графике отчетливо видны экстремумы кривой $\Delta S_{\text{Co}}(x_{\text{Co}})$ и соответствующим им точки перегиба кривой $\Delta \mu_{\text{Co}}(x_{\text{Co}})$ вблизи составов $x_{\text{Co}} = 0,40$ (60 ат. % Te) и $x_{\text{Co}} = 0,415$ (58,5 ат. % Te), что свидетельствует о наличии частичного упорядочения дефектов (в данном случае, вакансий в подрешетке кобальта) в области 60 и 58,5 ат. % Te.

В литературе имеются данные прямых структурных исследований, указывающие на существование при низких температурах упорядоченной фазы Co_2Te_4 (57,2 ат. % Te) и на упорядочение вблизи 60 ат. % Te. Таким образом, наблюдается согласование прогноза упорядочения, сделанного на основании термодинамических данных, с результатами структурных исследований.

Аналогичные результаты были получены при термодинамическом изучении ряда фаз переменного состава в металлических, халькогенидных и оксидных системах.

Таким образом, термодинамические данные могут быть использованы для прогнозирования упорядочения дефектов в фазах

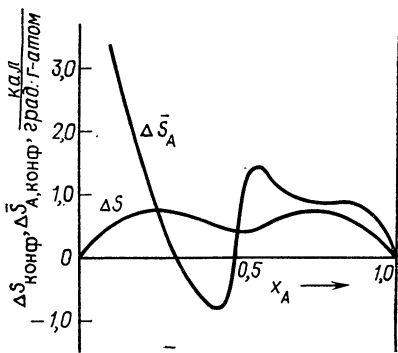


Рис. 56. Интегральная и частичная энтропии образования в системе с существенным упорядочением при $x_A = 0,5$

переменного состава. Это тем более ценно, что при недостаточно высоких температурах процессы перестройки структуры кристаллов протекают медленно и часто трудно отличить равновесное состояние фаз от закаленного. Поэтому результаты, полученные при рентгенографическом исследовании или использовании других традиционных методов физико-химического анализа,

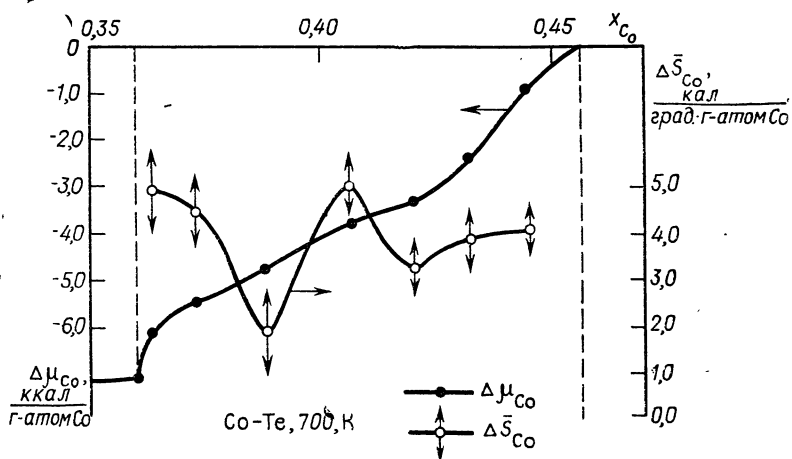


Рис. 57. Зависимости $\Delta\mu_{Co}$ и $\Delta\bar{S}_{Co}$ от состава в области гомогенности γ -фазы системы кобальт — теллур

могут существенно зависеть от истории образца. На основании же термодинамических данных, полученных при достаточно высокой температуре и в течение достаточного времени для надежного достижения равновесия, могут быть рассчитаны или предсказаны свойства и условия стабильности фаз для широкого интервала температур (в том числе при некоторой экстраполяции и для низких температур, при которых велики кинетические затруднения, мешающие прямым структурным исследованиям).

СТРУКТУРЫ СДВИГА

Новое направление в исследовании проблемы нестехиометрических фаз возникло после работ Магнелли (50-е годы XX века), который рентгенографически обнаружил в ряде систем переходный металл — кислород неизвестный ранее класс структур, так называемые структуры сдвига. В дальнейшем работы Уодсли, Андерсона, Хайда и других ученых дали обширный экспериментальный материал, который показывает, что образование структур сдвига характерно для многих окисных систем.

Принцип образования структур сдвига рассмотрим на примере фазы TiO_{2-y} . Стехиометрическая двуокись титана TiO_2 имеет

структуру титана рутила. Атомы титана в кристаллической решетке октаэдрически окружены атомами кислорода. Соседние октаэдры в разных направлениях соединены между собой ребрами и вершинами так, что образуются ленты октаэдров с общими ребрами, соединенные друг с другом вершинами. Обеднение кислородом по сравнению со стехиометрическим составом TiO_2 приводит не к образованию точечных дефектов (вакансий в кислородных октаэдрах), а к появлению макродефектов — плоскостей сдвига, вдоль которых соседние октаэдры соединены не вершинами, а общими гранями. Плоскости сдвига являются границами совершенно упорядоченных *блоков* структуры рутила. Атомы титана соседних блоков на плоскости сдвига сближаются по сравнению с нормальным межатомным расстоянием; при этом происходит сдвиг подрешеток титана соседних блоков друг относительно друга и уменьшение отношения числа атомов кислорода к числу атомов титана без образования отдельных кислородных вакансий.

Плоскости сдвига имеют, таким образом, собственный состав (например, TiO). Они параллельны друг другу и повторяются в кристалле через определенное число октаэдров. Расстояние между плоскостями сдвига определяется составом кристалла. Подобную блочную структуру имеют и многие другие простые и сложные окислы.

Обнаружение структур сдвига и изучение их строения показало, что образование точечных дефектов является не единственным механизмом формирования фаз, состав которых отличается от «стехиометрического», определяемого законом простых кратных отношений.

Общая теория «нестехиометрических» фаз, которая позволила бы с единых позиций рассмотреть и фазы с точечными дефектами, и структуры сдвига, и другие упорядоченные структуры, еще недостаточно развита. Современное состояние вопроса наиболее полно представлено в коллективной монографии «Проблемы нестехиометрии» (см. список литературы).

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Одним из путей теоретического исследования фаз переменного состава является статистико-термодинамическое рассмотрение конкретной модели строения кристалла соответствующей фазы.

Для этого рассмотрения необходимо задать модель кристаллической решетки и выразить энергию кристалла через параметры, имеющие смысл энергий элементарных взаимодействий в кристалле. Это позволяет сконструировать явное выражение для статистической суммы и, применив условие равновесия, получить равновесные свойства системы и значения параметров.

В гл. VIII было рассмотрено применение статистико-термодинамического метода к проблеме упорядочения в твердых растворах. Здесь познакомимся с применением этого метода к описанию кристалла простого вещества и кристалла бинарной фазы, содержащих точечные дефекты. Мы постараемся проследить постановку задачи, аппарат теории и основные результаты.

ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Будем считать, что в кристалле простого вещества имеется N^l узлов и N атомов (решетку для простоты считаем атомной). В таком кристалле могут быть точечные дефекты двух типов: вакансии, их число равно N^h , и атомы в междоузлиях, их число равно N^i . Тогда число атомов и число узлов будут связаны выражением

$$N^l = N + N^h - N^i. \quad (X,1)$$

Предположим также, что число дефектов в кристалле мало, т. е. $N^h \ll N$ и $N^i \ll N$.

В качестве состояния сравнения выберем идеальный кристалл, в котором каждый узел занят атомом данного простого вещества, а все междоузлия свободны.

Ввиду малости чисел дефектов можно считать, что они удалены друг от друга, и пренебречь их взаимодействием. Тогда числа дефектов каждого сорта и энергии их образования взаимно независимы.

Сделаем допущение, что любой дефект, полученный смещением атома в кристалле из нормального узла в междоузлие или

на поверхностный узел, изменяет энергию всех квантовых состояний кристалла на постоянную величину, но при этом не изменяются число состояний и частоты колебаний атомов. Другими словами, предполагаем, что энергия кристалла изменяется только на энергию взаимодействия всех атомов с удаляемым (или внедряемым) атомом, а энергия их взаимодействия друг с другом не изменяется. Тогда можно, как уже делали в гл. VIII при рассмотрении статистической теории упорядочения, представить энергию каждого состояния кристалла в виде суммы двух независимых слагаемых

$$E_i = E_m + E_d, \quad (X,2)$$

где E_m — не зависящая от наличия дефектов часть энергии колебательных, вращательных и других степеней свободы, определяемая совокупностью квантовых чисел m ; E_d — часть энергии кристалла, которая зависит от наличия дефектов (энергия образования дефектов посредством смещения атомов в междоузлия или на поверхностные узлы).

Представлению энергии в виде суммы двух вкладов соответствует представление статистической суммы в виде произведения двух сомножителей

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = Z_0(T) \cdot \Gamma, \quad (X,3)$$

где $Z_0(T) = \sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}}$ — сумма состояний идеального кристалла; Γ — сомножитель, зависящий от концентрации дефектов.

Обозначим E^h — энергию удаления одного атома из узла внутри кристалла на поверхностный узел и E^i — энергию перемещения атома с поверхностного узла в междоузлие. Тогда избыточная энергия какой-либо дефектной конфигурации по сравнению с идеальным кристаллом будет равна

$$E_d = N^h E^h + N^i E^i. \quad (X,4)$$

Подставив (X, 4) в (X, 2) и (X, 2) в (X, 3), получим для сомножителя Γ

$$\Gamma = \sum_d e^{-\frac{N^h E^h + N^i E^i}{kT}}, \quad (X,5)$$

где знак $\sum_d$ обозначает суммирование по всем дефектным конфигурациям кристалла. Применяя уже известный прием последовательного суммирования, представим эту сумму в виде

$$\Gamma = \sum_{N^i, N^h} \sum_d e^{-\frac{N^h E^h + N^i E^i}{kT}}, \quad (X,6)$$

где суммирование производится сначала по состояниям с одинаковыми значениями N^i и N^h , а потом по всем возможным значениям N^i и N^h . Поскольку мы считаем энергии образования дефектов независимыми от их концентрации, экспонента в (X, 6) зависит только от N^i и N^h . Для конфигураций с одинаковыми значениями N^i и N^h слагаемые $e^{-\frac{N^i E^h + N^h E^i}{kT}}$ будут равны друг другу, а их число будет равно числу таких конфигураций. Тогда вместо (X, 6) запишем

$$\Gamma = \sum_{N^i, N^h} e^{-\frac{N^h E^h + N^i E^i}{kT}} \cdot W(N^i, N^h), \quad (X, 7)$$

где W — число конфигураций с данными значениями чисел дефектов каждого сорта. Для кристалла с числом узлов N^l и общим числом междоузлий αN^l (α — константа порядка единицы, зависящая от типа кристаллической структуры) W равно числу способов разместить N^h вакансий в N^l узлах и N^i внедренных атомов в αN^l междоузлиях:

$$W = \frac{N^l!}{N^h! (N^l - N^h)!} \frac{(\alpha N^l)!}{N^i! (\alpha N^l - N^i)!}. \quad (X, 8)$$

Применим условие равновесия кристалла, которое формулируется как условие минимума свободной энергии, или что то же, максимума логарифма суммы по состояниям. Так как $Z_0(T)$ не зависит от N^i и N^h , это условие сводится к уравнению

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N^h} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N^i} = 0. \quad (X, 9)$$

Рассчитать Γ не представляется возможным, поэтому применяют приближенную замену суммы ее максимальным членом $\Gamma \simeq \Gamma_{\text{макс}}$. Тогда вместо (X, 9) имеем

$$\frac{\partial \ln \Gamma_{\text{макс}}}{\partial N^h} = 0; \quad \frac{\partial \ln \Gamma_{\text{макс}}}{\partial N^i} = 0. \quad (X, 10)$$

Имея в виду, что число атомов в кристалле фиксировано и что $N \gg N^i$ и $N \gg N^h$, можно считать, что число узлов также приблизительно постоянно и равно числу атомов: $N^l \simeq N = \text{const}$. Тогда, подставив (X, 7) и (X, 8) в (X, 10), применив формулу Стирлинга и проведя дифференцирование, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N^h} \ln \left\{ \frac{N!}{N^h! (N - N^h)!} \frac{(\alpha N)!}{N^i! (\alpha N - N^i)!} e^{-\frac{N^i E^i + N^h E^h}{kT}} \right\} = \\ = \frac{\partial}{\partial N^h} \left\{ N \ln N - N^h \ln N^h - (N - N^h) \ln (N - N^h) + \right. \\ \left. + \alpha N \ln (\alpha N) - N^i \ln N^i - (\alpha N - N^i) \ln (\alpha N - N^i) - \right. \\ \left. - \frac{N^i E^i + N^h E^h}{kT} \right\} = -\ln N^h + \ln (N - N^h) - \frac{E^h}{kT} = 0 \end{aligned} \quad (X, 11)$$

и аналогично

$$\frac{\partial}{\partial N^i} \ln \left\{ \frac{N!}{N^h! (N - N^h)!} \frac{(\alpha N)!}{N^i! (\alpha N - N^i)!} e^{-\frac{N^i E^i + N^h E^h}{kT}} \right\} =$$

$$= -\ln N^i + \ln (\alpha N - N^i) - \frac{E^i}{kT} = 0. \quad (X, 12)$$

Из (X, 11) и (X, 12) находим

$$\frac{N^h}{N - N^h} \simeq \frac{N^h}{N} = e^{-\frac{E^h}{kT}}, \quad (X, 13)$$

$$\frac{N^i}{\alpha N - N^i} \simeq \frac{N^i}{\alpha N} = e^{-\frac{E^i}{kT}}. \quad (X, 14)$$

Таким образом, найдены наиболее вероятные значения концентраций дефектов, т. е. их значения, соответствующие равновесию в кристалле простого вещества.

Уравнения (X, 13) и (X, 14) показывают, что при повышении температуры концентрации дефектов увеличиваются. Это понятно из простых соображений увеличения разупорядочения с увеличением температуры, т. е. с увеличением энергии тепловых колебаний.

ФАЗЫ С УЗКИМИ ОБЛАСТЯМИ ГОМОГЕННОСТИ

Следующим этапом статистико-термодинамического исследования кристаллов с дефектами будет рассмотрение бинарного соединения, существующего в пределах узкой области гомогенности фазы, т. е. имеющего небольшие отклонения от идеального стехиометрического состава. Теория для этого случая была создана Вагнером и Шоттки (1930), а в 1946 г. подробно рассмотрена Андерсоном в фундаментальной работе, посвященной статистической термодинамике кристаллов с точечными дефектами. Мы будем следовать в основном этой работе, но более подробно рассмотрим детали используемого аппарата.

В бинарной системе $A-B$ рассмотрим фазу на основе соединения AB с узкой областью гомогенности, т. е. с небольшими отклонениями от эквиатомного стехиометрического состава.

Примем модель строения этой фазы, согласно которой в кристалле имеется два типа узлов: узлы, нормальные для атомов компонента A (подрешетка A), и узлы, нормальные для компонента B (подрешетка B). Подрешетку B будем считать комплектной, т. е. все ее узлы заняты атомами B , причем все атомы B находятся на своих нормальных местах (нет вакансий в подрешетке B и внедренных атомов B). Отклонения от идеального стехиометри-

ческого состава и тепловое разупорядочение приводят к образованию дефектов двух типов: вакансии в подрешетке A и атомы A , внедренные в междоузлия. Кристалл этой фазы рассматриваем сначала в равновесии с атомами A в газовой фазе.

Примем следующие обозначения: N_A — число атомов A ; N_B — число атомов B ; вследствие комплектности подрешетки B число узлов в каждой из подрешеток также равно N_B ; число междоузлий равно $2\alpha N_B$ (α — коэффициент, зависящий от типа структуры); N_A^h — число вакансий в подрешетке A ; N_A^i — число атомов A , внедренных в междоузлия; E_A^h — энергия образования вакансии в подрешетке A путем перемещения атома A из нормального узла в узел на поверхности; E_A^i — энергия внедрения атома A с поверхностного узла в междоузлие; $-E_x^i$ — энергия каждого сверхстехиометрического атома A в междоузлии по отношению к изолированному атому A .

Энергию кристалла представим в виде суммы взаимно независимых вкладов, как мы это делали при рассмотрении простого вещества:

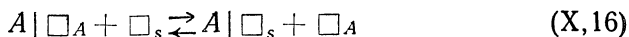
$$E = E_m + E_d, \quad (X, 2a)$$

где E_m — энергия идеального бездефектного кристалла стехиометрического состава AB , а E_d — энергия образования реального кристалла из идеального. E_d зависит от наличия и распределения дефектов в кристалле. Приближение взаимной независимости E_m и E_d эквивалентно допущению, что образование дефектов не влияет на взаимодействие нормально расположенных атомов между собой и на их колебательную энергию.

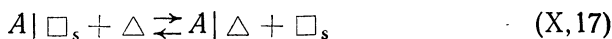
Образование дефектов типа «атом A в междоузлии» можно представить в виде следующего квазихимического процесса:



Энергия образования N_A^i таких дефектов будет равна $-N_A^i E_x^i$. Образование вакансий в подрешетке A можно представить в виде последовательности процессов перевода атома A из нормального узла на поверхность



с энергией E_A^h , с поверхности в междоузлие



с энергией E_A^i и удаления атома A из междоузлия в газовую фазу (процесс, обратный (X, 15)) с энергией E_x^i . Энергия образования N_A^h вакансий тогда окажется равной $N_A^h (E_A^h + E_A^i + E_x^i)$.

Следует еще учесть, что в результате образования N_A^i междоузльных атомов A и N_A^h вакансий кристалл обогатится N_A^i —

— N_A^h атомами A из газовой фазы. Энергия нормальных колебаний сверхстехиометрических атомов будет равна $(N_A^i - N_A^h) E_k$, где E_k — вклад каждого сверхстехиометрического атома A в колебательную энергию кристалла.

Тогда составляющая энергии кристалла, зависящая от наличия дефектов, выразится так:

$$E_d = -N_A^i E_x^i + N_A^h (E_A^h + E_A^i + E_x^i) + (N_A^i - N_A^h) E_k. \quad (X, 18)$$

Как следует из статистической термодинамики¹, для систем, которые могут обмениваться массой, т. е. находиться в «тепловом и материальном равновесии», характеристикой состояния является не простая статистическая сумма $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$, а так называемая большая сумма по состояниям:

$$\Xi = \sum_N \lambda^N Z_N = \sum_N \lambda^N \sum_i^{(N)} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (X, 19)$$

где Z_N — простая статистическая сумма при заданном числе частиц N (N — число частиц, которыми система обменивается со средой); λ — абсолютная активность компонента в газовой фазе,

определяемая как $\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$ (μ — химический потенциал).

Учитывая взаимную независимость E_m и E_d , можно представить большую сумму по состояниям в виде произведения двух сомножителей

$$\Xi = Z_0 \Gamma, \quad (X, 20)$$

где Z_0 — статистическая сумма идеального кристалла, а Γ — сомножитель большой статистической суммы, зависящий от наличия дефектов.

В дальнейшем нас будет интересовать именно этот сомножитель. Заменяя в (X, 19) E_i на E_d , получим для Γ :

$$\Gamma = \sum_N \lambda^N \sum_d^{(N)} e^{-\frac{E_d}{kT}}, \quad (X, 21)$$

где символ $\sum_d^{(N)}$ обозначает суммирование по всем дефектным состояниям, но при постоянном значении N .

Подставив (X, 18) в (X, 21) и имея в виду, что N в данном

¹ Для углубленного изучения вопроса рекомендуем ознакомиться с соответствующим разделом книги Фаулера и Гуггенгейма (см. список литературы). В русском переводе этой книги часть важного материала опущена.

случае равно числу сверхстехиометрических атомов A , равно $N_A^i - N_A^h$, получим

$$\Gamma = \sum_{N_A^i - N_A^h} \lambda_A^{N_A^i - N_A^h} \sum_d^{(N_A^i - N_A^h)} \exp \{ [N_A^i E_x^i - N_A^h (E_A^h + E_A^i + E_x^i) - (N_A^i - N_A^h) E_k] / kT \}. \quad (X, 22)$$

Колебательный вклад сверхстехиометрических атомов можно вынести за знак $\sum_d^{(N_A^i - N_A^h)}$ и заменить $e^{-(N_A^i - N_A^h) E_k / kT}$ на $q_A^{N_A^i - N_A^h}$,

где q_A — вклад нормальных колебаний каждого сверхстехиометрического атома A в статистическую сумму. Суммирование по дефектным конфигурациям при постоянной разности $N_A^i - N_A^h$ можно заменить суммированием при постоянных значениях N_A^i и N_A^h (так как разность постоянных величин постоянна). При этом и суммирование по всем значениям $N_A^i - N_A^h$ надо заменить суммированием по всем значениям N_A^i и N_A^h . Тогда

$$\Gamma = \sum_{N_A^i, N_A^h} \lambda_A^{N_A^i - N_A^h} q_A^{N_A^i - N_A^h} \sum_d^{(N_A^i, N_A^h)} \exp \{ [N_A^i E_x^i - N_A^h (E_A^h + E_A^i + E_x^i)] / kT \}. \quad (X, 23)$$

При постоянных N_A^i и N_A^h экспонента постоянна, и сумма по числу дефектных состояний превращается в произведение экспоненты на число дефектных состояний (число конфигураций). Тогда выражение для Γ примет вид

$$\Gamma = \sum_{N_A^i, N_A^h} \lambda_A^{N_A^i - N_A^h} q_A^{N_A^i - N_A^h} W \exp \{ [N_A^i E_x^i - N_A^h (E_A^h + E_A^i + E_x^i)] / kT \}, \quad (X, 24)$$

где

$$W = \frac{N_B!}{N_A^h! (N_B - N_A^h)!} \frac{(2\alpha N_B)!}{N_A^i! (2\alpha N_B - N_A^i)!}.$$

Первый сомножитель в W равен числу способов разместить N_A^h вакансий по N_B узлам в подрешетке A , а второй — числу способов разместить N_A^i атомов A по $2\alpha N_B$ междоузлиям.

Условие равновесия кристалла по аналогии с (X, 9) и (X, 10) запишем так:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_{\text{макс}}}{\partial N_A^h} = \frac{\partial \ln \Gamma_{\text{макс}}}{\partial N_A^i} = 0. \quad (X, 10a)$$

Поскольку эти уравнения являются условиями максимума, удовлетворяющие им значения N_A^h и N_A^i будут как раз теми, при которых выражение под знаком суммы в (X, 24) будет максимальным (равным $\Gamma_{\text{макс}}$).

Подставив в (X, 10а) вместо $\Gamma_{\text{макс}}$ выражение, стоящее под знаком суммы в (X, 24), проведя логарифмирование с использованием формулы Стирлинга и дифференцирование по N_A^i и N_A^h , получим

$$N_A^i = 2\alpha N_B \lambda_A q_A \exp(E_x^i/kT), \quad (\text{X}, 25)$$

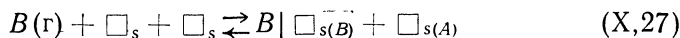
$$N_A^h = \frac{N_B}{\lambda_A q_A} \exp[-(E_A^h + E_A^i + E_x^i)/kT]. \quad (\text{X}, 26)$$

Здесь N_A^i и N_A^h — равновесные числа дефектов. Они зависят от активности компонента A в газовой фазе и от температуры. В качестве параметров в уравнения (X, 25) и (X, 26) входят также константы, имеющие смысл энергий образования дефектов, энергии испарения и колебательного вклада атомов A в статистическую сумму.

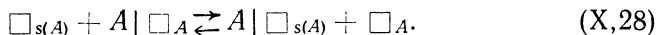
Мы рассмотрели случай образования дефектов в подрешетке более летучего компонента бинарного кристалла. Вместе с тем многие окислы, сульфиды и другие бинарные фазы имеют комплектную подрешетку более летучего компонента и дефекты в другой подрешетке. Поэтому практически важным является случай равновесия кристалла AB с компонентом B в газовой фазе.

Оставаясь в рамках принятой модели кристалла, будем считать, что число атомов A в кристалле N_A постоянно, а некоторая часть атомов B может переходить в газовую фазу или из газовой фазы в кристалл. При этом согласно модели подрешетка B будет оставаться комплектной, а образование вакансий в подрешетке A или атомов A в междоузлиях можно представить себе как следующие последовательности квазихимических процессов.

1. Переход атома B из газовой фазы (для простоты считаем, что молекулы B в газовой фазе одноатомны) на поверхность кристалла с образованием новой пары узлов решетки (один из них пока остается вакантным):

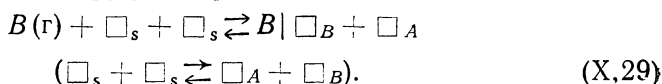


и диффузия пустого узла с поверхности в подрешетку A (или, что то же, — выход атома A на поверхность во вновь образованный узел):



Суммарным результатом будет прибавление к кристаллу одного атома B , находящегося в своем нормальном узле, и образо-

вание вакансии в подрешетке A (при этом пара поверхностных узлов превратилась в пару узлов решетки):

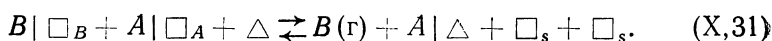


Изменение энергии кристалла в результате суммарного процесса соответствует энергии перемещения атома B из газа в нормальный узел подрешетки B ($-E_x^h$).

2. Удаление атома B из нормального узла в газовую фазу:



Перевод «потерявшего пару» атома A из нормального узла в междоузлие посредством процессов (X, 16) и (X, 17) и элиминирование пары вакантных узлов (формально — превращение пары узлов решетки в пару поверхностных узлов). Суммарный процесс сложится из этапов (X, 30), (X, 16) и (X, 17):



Изменение энергии кристалла при этом будет равно $E_x^h + E_A^h + E_A^i$ (сумма энергий этапов). Тогда вклад в энергию кристалла от образования N_A^h вакансий равен $-N_A^h E_x^h$, а вклад от образования N_A^i междоузльных атомов A равен $N_A^i (E_x^h + E_A^h + E_A^i)$.

Применив аппарат, полностью аналогичный использованному для случая равновесия кристалла с A в газовой фазе, получим для данного случая выражение концентраций дефектов через абсолютную активность B в газовой фазе λ_B , вклад сверхстехиометрического атома B в колебательную часть суммы по состояниям кристалла q_B и энергетические константы:

$$N_A^h = \frac{2\alpha N_B}{\lambda_B q_B} \exp [-(E_x^h + E_A^i + E_x^h)/kT], \quad (X, 32)$$

$$N_A^h = N_B \lambda_B q_B \exp (E_x^h/kT). \quad (X, 33)$$

Легко видеть, что выражения (X, 32) и (X, 33) аналогичны выражениям (X, 25) и (X, 26), а их различия отражают различие рассмотренных случаев.

Преобразуем полученные уравнения так, чтобы получить зависимость активности компонента B в равновесной газовой фазе от состава кристалла. Введем величину, которую назовем «собственное разупорядочение стехиометрического кристалла»: $\delta = \frac{\bar{N}_0}{N_B}$,

где $\bar{N}_0$ — среднее геометрическое чисел дефектов разных типов ($\bar{N}^{02} = N_A^i N_A^h$). Тогда

$$\delta = \sqrt{2\alpha} \exp [-(E_A^h + E_A^i)/2kT]. \quad (X, 34)$$

Из (X, 34) следует, что усредненная концентрация дефектов в кристалле увеличивается с ростом температуры, причем скорость этого увеличения зависит от энергий образования дефектов.

Отклонение от стехиометрического состава AB , равное $N_B - N_A$, может быть также выражено через числа дефектов. Вследствие комплектности подрешетки B , число узлов типа B равно N_B . Число узлов типа A равно числу узлов типа B согласно модели, а значит — также равно N_B . Тогда

$$N_A = N_B - N_A^h + N_A^i \quad \text{и} \quad N_B - N_A = N_A^h - N_A^i. \quad (\text{X}, 35)$$

Отнеся эту величину к N_B и подставив значения N_A^i и N_A^h из (X, 32) и (X, 33), получим

$$n = \frac{N_A^h - N_A^i}{N_B} = - \frac{2\alpha}{\lambda_B q_B} \exp[-(E_A^h + E_A^i + E_x^h)/kT] + \lambda_B q_B \exp(E_x^h/kT). \quad (\text{X}, 36)$$

Используя (X, 34), получим квадратное уравнение относительно λ_B

$$\lambda_B^2 q_B^2 \exp(E_x^h/kT) - \lambda_B q_B n - \delta^2 \exp(-E_x^h/kT) = 0. \quad (\text{X}, 37)$$

Решив это уравнение, получаем выражение для абсолютной активности B в равновесии с кристаллом с данным отклонением от стехиометрического состава AB

$$\lambda_B = \frac{n \pm \sqrt{n^2 + (2\delta)^2}}{2q_B \exp(E_x^h/kT)}. \quad (\text{X}, 38)$$

Активность B в равновесии со стехиометрическим кристаллом ($n=0$) обозначим $\bar{\lambda}_B$ и запишем

$$\bar{\lambda}_B = \pm \frac{\delta \exp(-E_x^h/kT)}{q_B}. \quad (\text{X}, 39)$$

Поскольку $\bar{\lambda}_B$ и δ не могут быть отрицательными, корень со знаком минус следует отбросить.

Используя в качестве состояния сравнения идеальный стехиометрический кристалл, разделим (X, 38) на (X, 39) и получим

$$\frac{\lambda_B(n)}{\bar{\lambda}_B} = \frac{n}{2\delta} + \sqrt{\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1} \quad (\text{X}, 40)$$

(отрицательный корень опять отброшен).

Отметим, что отношение абсолютных активностей равно отношению термодинамических активностей того же компонента:

$$\frac{\lambda_B}{\bar{\lambda}_B} = \frac{\exp(\mu_B/RT)}{\exp(\bar{\mu}_B/RT)} = \frac{\exp[(\mu_B - \mu_B^0)/RT]}{\exp[(\bar{\mu}_B - \mu_B^0)/RT]} = \frac{a_B}{\bar{a}_B}. \quad (\text{X}, 41)$$

Таким образом, получено уравнение (X, 40), связывающее значение активности компонента с отклонением состава фазы от идеального стехиометрического состава.

Уравнение (X, 40) можно использовать для доказательства утверждения, сделанного в гл. IX, что при составе максимального упорядочения (в данном случае для эквиатомного состава $x = x_B = 0,5$; $n = 0$) на зависимости химического потенциала компонента (например, B) от состава появляется точка перегиба. Условием этого является равенство нулю второй производной химического потенциала по составу ($\partial^3 \mu_B / \partial x^2 = 0$).

Прежде всего следует найти соотношение между атомной долей B в фазе $x = \frac{N_B}{N_A + N_B}$, по которой надо дифференцировать

μ_B , и переменной $n = \frac{N_B - N_A}{N_B}$, которая является характери-

стой состава в уравнении (X, 40). При этом следует иметь в виду, что (X, 40) получено для случая малых отклонений состава фазы от стехиометрического состава $x = 0,5$. Нас будет интересовать как раз этот состав и его ближайшая окрестность.

В общем виде связь между n и x можно получить, если n умножить и разделить на $N_A + N_B$. Тогда

$$n = \frac{x - (1 - x)}{x} = \frac{2x - 1}{x}.$$

Однако в области малых отклонений от стехиометрического состава ($x \rightarrow 0,5$) относительное изменение $2x - 1$ значительно больше, чем относительное изменение x , и изменение дроби практически определяется изменением ее числителя. Поэтому можно пренебречь изменением x в знаменателе, положив $x = 0,5$. Тогда получим

$$n \simeq 4x - 2 \text{ и } \frac{dn}{dx} \simeq 4 \text{ (точнее: } \frac{dn}{dx} \rightarrow 4 \text{ при } x \rightarrow 0,5).$$

Заменим дифференцирование по x дифференцированием по n :

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial x} = \frac{\partial \mu_B}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} = 4 \frac{\partial \mu_B}{\partial n}, \quad (\text{X, 42})$$

$$\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x^2} = 4 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n} \right) = 16 \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial n^2}. \quad (\text{X, 43})$$

Продифференцируем $\mu_B = RT \ln \lambda_B$ по n :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_B}{\partial n} &= \frac{RT}{\lambda_B} \frac{d\lambda_B}{dn}, \\ \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial n^2} &= \frac{RT}{\lambda_B^2} \left[\lambda_B \frac{d^2 \lambda_B}{dn^2} - \left(\frac{d\lambda_B}{dn} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{X, 44})$$

Из (X, 40) находим¹

$$\frac{d\lambda_B}{dn} = \frac{\lambda_B}{2\delta \sqrt{\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1}},$$

$$\frac{d^2\lambda_B}{dn^2} = \frac{\lambda_B \left[\sqrt{\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1} - \frac{n}{2\delta} \right]}{(2\delta)^2 \left[\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1 \right]^{3/2}} = \frac{\bar{\lambda}_B}{(2\delta)^2 \left[\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1 \right]^{3/2}}. \quad (\text{X}, 45)$$

Подставив значения производных в (X, 44), получим

$$\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial n^2} = -RT \frac{n}{\left[2\delta \sqrt{\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1} \right]^3},$$

$$\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x^2} = -16RT \frac{n}{\left[2\delta \sqrt{\left(\frac{n}{2\delta}\right)^2 + 1} \right]^3}. \quad (\text{X}, 46)$$

При $n=0$ вторые производные химического потенциала по n и по x обращаются в 0, что и требовалось доказать. Как уже было указано в гл. IX, полученный результат многократно подтвержден экспериментальными данными.

Уравнение (X, 40) выведено и пригодно для небольших отклонений от идеального состава, т. е. для случая, когда концентрации дефектов малы, дефекты находятся далеко друг от друга в решетке и их взаимодействием можно пренебречь. Вместе с тем известно много промежуточных фаз в металлических, оксидных, халькогенидных и других системах, области гомогенности которых велики. Кроме того, нередко состав, идеальный для данного типа структуры, не попадает в область гомогенности фазы (стехиометрическое соединение нестабильно). Эти факты нуждаются в теоретической интерпретации.

ФАЗЫ С ШИРОКИМИ ОБЛАСТЯМИ ГОМОГЕННОСТИ

Рассмотрим случай фазы с большими отклонениями от стехиометрического состава AB в рамках той же модели: кристалл с комплектной подрешеткой B находится в равновесии с атомами B в газовой фазе.

Мы изложим теорию Андерсона (1946), который ввел понятие о взаимодействии дефектов и характеристиках этого взаимодействия. Он использовал аппарат, разработанный Фаулером и Гуг-

¹ Здесь опущены промежуточные этапы дифференцирования и алгебраические преобразования.

генгеймом, и получил уравнения связи между активностью компонента в равновесной газовой фазе и концентрацией дефектов в кристалле с учетом их взаимодействия.

Обозначения остаются теми же, которые были приняты в предыдущем разделе для теории фаз с небольшими отклонениями от стехиометрического состава. Но мы введем некоторые новые понятия: N_{HH} — число пар соседних вакансий; N_{II} — число пар соседних занятых междоузлий; $2E_{HH}/z$ — энергия взаимодействия на пару соседних вакансий; $2E_{II}/z'$ — энергия взаимодействия на пару соседних занятых междоузлий; z — число катионных узлов около узла A (координационное число в подрешетке A); z' — координационное число в подрешетке междоузлий.

Сделаем допущение, что энергия взаимодействия дефектов может быть представлена как сумма парных взаимодействий ближайших соседних дефектов при хаотическом распределении дефектов в кристалле. Отметим сразу, что это допущение содержит внутреннее противоречие. Действительно, при наличии взаимодействия между дефектами их распределение не должно быть хаотическим. Таким образом, видим, что в теории Андерсона вводится приближение, которое практически соответствует приближению теории регулярных растворов (энтальпия образования отличается от нуля, а избыточная энтропия образования равна нулю).

Если N_A^h — число вакансий в подрешетке A , а z — координационное число этой подрешетки, то число узлов, соседних с вакансиями, равно zN_A^h . Каждый из них может в свою очередь оказаться вакантным. При хаотическом распределении вероятность того, что данный узел окажется вакантным, равна доле вакантных узлов в подрешетке A (концентрации вакансий) $\frac{N_A^h}{N_B}$.

Тогда число вакансий, соседних с другими вакансиями, равно

$$zN_A^h \frac{N_A^h}{N_B} = z \frac{(N_A^h)^2}{N_B},$$

а число пар соседних вакансий

$$N_{HH} = \frac{1}{2} z \frac{(N_A^h)^2}{N_B}. \quad (X, 47)$$

Аналогично, число пар соседних занятых междоузлий

$$N_{II} = \frac{1}{2} z' \frac{(N_A^i)^2}{2\alpha N_B}. \quad (X, 48)$$

Вклады энергии взаимодействия вакансий и междоузлий в энергию кристалла будут соответственно равны

$$\frac{(N_A^h)^2}{N_B} E_{HH} \text{ и } \frac{(N_A^i)^2}{2\alpha N_B} E_{II}.$$

Как и прежде, считая, что колебательная энергия атомов не зависит от их окружения, зафиксировав число атомов A и сведя все отклонения от идеального состава AB к добавлению $N_A^h - N_A^i$ атомов B (подрешетка B остается комплектной), получим для сомножителя большой статистической суммы, зависящего от наличия и взаимодействия дефектов

$$\Gamma = \sum_{N_A^h, N_A^i} \frac{N_B!}{N_A^h! (N_B - N_A^h)!} \frac{(2\alpha N_B)!}{N_A^i! (2\alpha N_B - N_A^i)!} (\lambda_B q_B)^{N_A^h - N_A^i} \times \\ \times \exp \left\{ \left[-N_A^i (E_A^h + E_A^i) + (N_A^h - N_A^i) E_x^h - \frac{(N_A^h)^2}{N_B} E_{HH} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{(N_A^i)^2}{2\alpha N_B} E_{II} \right] / kT \right\}. \quad (X,49)$$

Введя условия равновесия (X, 10а) и продифференцировав логарифм максимального члена суммы по N_A^h и N_A^i , получим

$$\lambda_B = \frac{1}{q_B} \frac{\theta^h}{1 - \theta^h} \exp [-(E_x^h - 2\theta^h E_{HH})/kT], \\ \frac{1}{\lambda_B} = q_B \frac{\theta^i}{1 - \theta^i} \exp [(E_A^h + E_A^i + E_x^h + 2\theta^i E_{II})/kT], \quad (X,50)$$

где $\theta^h = \frac{N_A^h}{N_B}$ и $\theta^i = \frac{N_A^i}{2\alpha N_B}$ — концентрации дефектов.

Введем $\lambda_B \left(\frac{1}{2} \right)$ — значение λ_B в газовой фазе в равновесии с кристаллом, у которого концентрация дефектов равна 1/2. Тогда

$$\lambda_B \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{q_B} \exp [-(E_x^h - E_{HH})/kT] \quad (X,51)$$

и

$$\frac{\lambda_B(\theta^h)}{\lambda_B \left(\frac{1}{2} \right)} = \frac{\theta^h}{1 - \theta^h} \exp [-(1 - 2\theta^h) E_{HH}/kT]. \quad (X,52)$$

Прологарифмируем (X, 52) и введем $T_c = -E_{HH}/2k$ (E_{HH} считаем отрицательной, что соответствует энергии притяжения вакансий). $T_c > 0$ и имеет размерность температуры. Получаем:

$$\ln \frac{\lambda_B(\theta^h)}{\lambda_B \left(\frac{1}{2} \right)} = \ln \frac{\theta^h}{1 - \theta^h} + 2 \left(1 - 2\theta^h \right) \frac{T_c}{T}. \quad (X,53)$$

На рис. 58 приведены графики зависимости $\ln \frac{\lambda_B(\theta^h)}{\lambda_B \left(\frac{1}{2} \right)}$ от

θ^h при $T_c > T$ и $T_c < T$. При $T > T_c$ каждому значению $\lambda_B(\theta^h)$ соответствует одно значение θ^h (уравнение имеет один корень). При $T < T_c$ уравнение (X, 53) имеет три корня (θ_1^h ; $\theta_2^h = 0,5$; θ_3^h). Аналогичный результат можно получить для дефектов типа «атомы A в междоузлиях».

Этот качественный вывод, полученный в теории Андерсона, заслуживает специального внимания. Оказывается, что при температурах ниже некоторой критической температуры (T_c) активность компонента B одинакова в кристаллах с различной концентрацией дефектов (различного состава). Это возможно только в том случае, когда возникают две равновесные фазы, концентрации дефектов в которых θ_1^h и θ_3^h .

Величина T_c определяется только энергией взаимодействия дефектов. Значит, взаимодействие дефектов при определенной их концентрации (θ_1^h) и ниже некоторой температуры (T_c) приводит к распаду кристалла на две равновесные фазы.

Попытаемся теперь установить, от каких факторов и как зависит предельная концентрация дефектов в фазе, т. е. граница области гомогенности фазы. Сделаем замечание, что при значительных отклонениях от стехиометрического состава концентрация дефектов одного типа сильно превышает концентрацию дефектов другого типа, так что можно считать, что существуют только либо вакансии, либо атомы A в междоузлиях. Вблизи стехиометрического состава, наоборот, всегда существуют дефекты обоих типов, так как собственная («тепловая») разупорядоченность стехиометрического кристалла происходит по схеме:



приводящей к образованию пар дефектов различных типов.

Для стехиометрического кристалла $N_A = N_B$, $N_A^h = N_A^i$, и если для простоты положить $2\alpha = 1$ (в ряде реальных структур это условие соблюдается), то $\theta^h = \theta^i = \delta$. Тогда для абсолютной активности компонента B в газовой фазе, находящейся в равно-

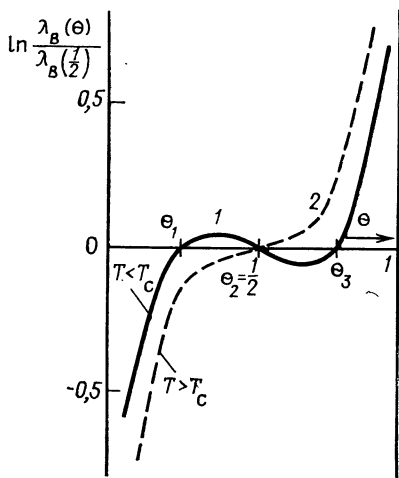


Рис. 58. Зависимость $\ln \frac{\lambda_B(\theta)}{\lambda_B(\frac{1}{2})}$

от концентрации дефектов:

$$1 - \frac{T_c}{T} = 1,1; \quad 2 - \frac{T_c}{T} = 0,9$$

стихиометрического кристалла происходит по схеме:

весии с кристаллом стехиометрического состава AB , имеем

$$\begin{aligned}\bar{\lambda}_B &= \frac{1}{q_B} \frac{\delta}{1-\delta} \exp [-(E_x^h - 2\delta E_{HH})/kT] = \\ &= \frac{1}{q_B} \frac{1-\delta}{\delta} \exp [-(E_x^h + E_A^i + E_A^h + 2\delta E_{II})/kT].\end{aligned}\quad (X,55)$$

При $E_{HH}=0$ и $\delta \ll 1$ (малая концентрация дефектов) уравнение (X, 55) переходит в выведенное раньше уравнение (X, 39), т. е. является его обобщением на случай больших значений δ .

Из (X, 55) можно получить уравнение, посредством которого собственная разупорядоченность стехиометрического кристалла (δ) будет связана с энергиями образования и взаимодействия дефектов:

$$\frac{\delta}{1-\delta} = \exp [-(E_A^h + E_A^i + 2\delta E_{HH} + 2\delta E_{II})/2kT].\quad (X,56)$$

Разделив (X, 50) на (X, 55), т. е. используя стехиометрический кристалл в качестве состояния сравнения, получим

$$\frac{\lambda_B(\theta^h)}{\bar{\lambda}_B} = \frac{\theta^h}{1-\theta^h} \frac{1-\delta}{\delta} \exp [-(2\delta - 2\theta^h) E_{HH}/kT] \quad (X,57)$$

(для избытка B),

$$\frac{\lambda_B(\theta^i)}{\bar{\lambda}_B} = \frac{1-\theta^i}{\theta^i} \frac{\delta}{1-\delta} \exp [(2\delta - 2\theta^i) E_{II}/kT] \quad (X,58)$$

(для избытка A).

Поскольку $\bar{\lambda}$ и δ зависят только от температуры, уравнения (X, 57) и (X, 58) связывают активность компонента с концентрацией дефектов. Если в этих уравнениях положить $\lambda_B(\theta^h)$ и $\lambda_B(\theta^i)$ равными абсолютным активностям B в равновесии с гетерогенными смесями, состоящими из данной фазы и другой фазы, более (или менее) богатой компонентом B , то θ^h и θ^i будут равны предельным концентрациям дефектов в изучаемой фазе ($\theta_{\text{пред}}^h$ и $\theta_{\text{пред}}^i$), т. е. будут соответствовать границам ее области гомогенности (см. рис. 59):

$$\frac{\lambda_B^{\text{гет}}(\theta^h \geq \theta_{\text{пред}}^h)}{\bar{\lambda}_B} = \frac{\theta_{\text{пред}}^h}{1-\theta_{\text{пред}}^h} \frac{1-\delta}{\delta} \exp [-(2\delta - 2\theta_{\text{пред}}^h) E_{HH}/kT],\quad (X,59)$$

$$\frac{\lambda_B^{\text{гет}}(\theta^i \geq \theta_{\text{пред}}^i)}{\bar{\lambda}_B} = \frac{1-\theta_{\text{пред}}^i}{\theta_{\text{пред}}^i} \frac{\delta}{1-\delta} \exp [(2\delta - 2\theta_{\text{пред}}^i) E_{II}/kT].\quad (X,60)$$

Следовательно, границы области гомогенности зависят от энергии взаимодействия дефектов, температуры и собственной разупорядоченности стехиометрического кристалла. Из (X, 59) и (X, 60) следует, что с ростом температуры предельные концентрации дефектов увеличиваются, т. е. область гомогенности фазы расширяется, как это показано на рис. 59.

Если δ не слишком мало, возможны два интересных и практически часто встречающихся случая.

1. При больших энергиях взаимодействия дефектов (точнее, — при больших значениях T_c/T) предельные концентрации дефектов малы. В то же время равновесная концентрация дефектов в стехиометрическом кристалле при определенной температуре задана.

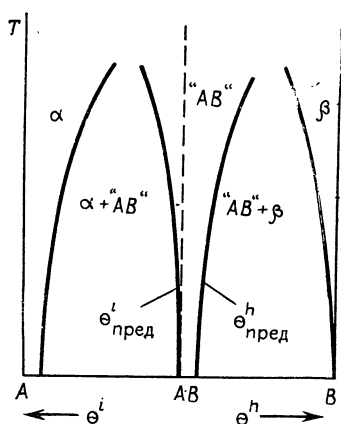


Рис. 59. Область гомогенности фазы «AB»

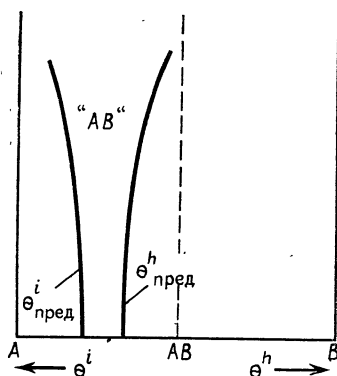


Рис. 60. Сдвиг области гомогенности относительно стехиометрического состава AB

Может оказаться, что для данного типа дефектов предельная их концентрация, определяемая соотношением T_c/T , меньше, чем концентрация дефектов в стехиометрическом кристалле. В таком случае стехиометрический состав не будет принадлежать области гомогенности фазы, а окажется в двухфазной области, как это показано на рис. 60.

2. Аналогичная ситуация может возникнуть и относительно концентрации дефектов другого типа. Если одновременно достаточно велики и T_c/T , и T_c'/T , и δ , то область равновесного существования фазы при данной температуре может вообще исчезнуть.

Из выведенных соотношений можно получить уравнение зависимости химического потенциала компонента от состава в пределах области гомогенности фазы переменного состава.

Имея в виду, что отношение абсолютных активностей равно

отношению термодинамических активностей, уравнение (X, 57) легко преобразовать к виду

$$\Delta \mu_B = \Delta \bar{\mu}_B + RT \ln \frac{\theta^h}{1 - \theta^h} - RT \ln \frac{\delta}{1 - \delta} + 2(\theta^h - \delta) \varepsilon_{HH}, \quad (X, 61)$$

где $\Delta \mu_B = \mu_B - \mu_B^0 = RT \ln a_B$ — изменение химического потенциала компонента B ; $\varepsilon_{HH} = N_0 E_{HH}$; N_0 — число Авогадро.

Теперь надо ввести связь между концентрацией дефектов и составом фазы. В общем виде такая связь может быть задана следующим образом: $x = x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ — атомная доля компонента B . Тогда

$$\frac{1}{x} = \frac{N_A + N_B}{N_B} = \frac{N_B + N_B - N_A^h + N_A^i}{N_B} = 2 - \theta^h + \theta^i. \quad (X, 62)$$

Константа равновесия квазихимического процесса (X, 54) равна

$$K_{54} = \theta^h \theta^i.$$

Ее можно выразить через δ , так как для стехиометрического состава $K_{54} = \delta^2$.

Значит, для любого состава имеем

$$\theta^h \theta^i = \delta^2. \quad (X, 63)$$

Из (X, 62) и (X, 63), отбросив отрицательные корни квадратного уравнения, получаем

$$\theta^h = \frac{-(1 - 2x) + \sqrt{(1 - 2x)^2 + 4\delta^2 x^2}}{2x}, \quad \theta^i = \frac{1 - 2x + \sqrt{(1 - 2x)^2 + 4\delta^2 x^2}}{2x}. \quad (X, 64)$$

Для составов, далеких от стехиометрического, и не слишком высоких температур, когда тепловым разупорядочением можно пренебречь ($\delta \rightarrow 0$), получаем

$$\theta^h = \frac{2x - 1}{x} \quad (\text{большой избыток } B); \quad (X, 65)$$

$$\theta^i = \frac{1 - 2x}{x} \quad (\text{большой избыток } A).$$

Уравнение (X, 61) с учетом (X, 64) может служить в качестве интерполяционного уравнения при обработке экспериментальных термодинамических данных в рамках теории Андерсона.

Основными качественными выводами из теории Андерсона являются следующие:

1. Взаимодействие между однотипными дефектами приводит к образованию новой фазы при определенных концентрациях дефектов и при температуре, ниже некоторой критической температуры.

2. Область равновесного существования фазы зависит от температуры, собственного (теплого) разупорядочения стехиометрического кристалла и энергии взаимодействий дефектов.

Основными ограничениями теории Андерсона являются допущения о хаотичности распределения дефектов в кристалле (при условии их взаимодействия!) и о независимости энергии образования дефектов от числа дефектов.

В заключение отметим, что делались попытки преодолеть ограничения теории Андерсона. В частности, удачная попытка отказаться от хаотичности распределения дефектов сделана в работе Атласа (1968). Согласно принятой им модели кристалл делится на ряд областей, различающихся концентрацией дефектов, а значит, и расстояниями между ними. Для каждой такой области имеется свое значение энергии отталкивания между дефектами, связанное с числом узлов, входящих в эту область. Внутри каждой области предполагается хаотическое распределение дефектов по узлам, но распределение дефектов по областям находится в зависимости от числа узлов, принадлежащих к этой области, т. е. в конечном счете — от энергии взаимодействия дефектов, специфичной для данной области. Полученные для термодинамических функций выражения весьма сложны, и конкретные расчеты требуют применения электронно-вычислительных машин.

ЛИТЕРАТУРА

Глава I

- Курс физической химии, т. I. Под ред. Я. И. Герасимова. М., «Химия», 1969.
Раковский А. В. Введение в физическую химию. М., ГОНТИ, 1938.
Партингтон Дж. Р., Раковский А. В. Курс химической термодинамики. М.—Л., ГОНТИ, 1932.
Млодзеевский А. Б. Термодинамика и теория фаз. М., Госиздат, 1922.
Млодзеевский А. Б. Термодинамика (курс теоретической физики). Изд. 2-е. М., Учпедгиз, 1948.

Глава II

- Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., ГИТТЛ, 1956.
Льюис Г. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. М., ОНТИ, 1936.
Weibke F., Kubaschewski O. Thermochemie der Legierungen. Berlin, 1943.
Rossini F. Heat content values for aqueous solutions of the Chlorides, nitrates and hydrides of H, Li, Na and K at 18°C.—«Bur. Stand. J. Res.», 1931, 6, 791.
Strickler H. S., Seltz H. A Thermodynamic Study of the Lead—Bismuth System. — «J. Am. Chem. Soc.», 1936, 58, 2084.

Глава III

- Курс физической химии, т. I. Под ред. Я. И. Герасимова. М., «Химия», 1969.
Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., ГИТТЛ, 1956.
Hildebrand J. H., Scott R. L. The Solubility of Nonelectrolytes. N. Y., 1950.
Hildebrand J. H., Scott R. L. Regular Solutions. Prentice-Hall, 1962.
Guggenheim E. A. Mixtures. Oxford, 1952.
Баталин Г. И., Белобородова Е. А. Применение теории «окруженного атома» в термодинамике жидких металлических сплавов. — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. Киев, 1976, с. 61.
Козин Л. В., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем, гл. I. Алма-Ата, 1977.

Глава IV

- Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 3. М., «Химия», 1975.
Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952.
Вревский М. С. Работы по теории растворов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953.

Глава V

- Раковский А. В. Введение в физическую химию. М., ГОНТИ, 1938.
Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952.
Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 3. М., «Химия», 1975.
Циклис Д. С. Расслоение газовых смесей. Фазовые равновесия в двойных системах при сверхкритических параметрах. М., «Химия», 1969.
Tammann G. Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Leipzig, 1907.
Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and Related Solutions. Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
Adams L. H. Equilibrium in binary Systems under pressure, I. — «J. Am. Chem. Soc.», 1931, 53, 3769.

Глава VI

- Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967.
Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М., ОНТИ, 1936.

Глава VII

- Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1959.
Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение. М., Металлургиздат, 1955.
Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1967.
Воронин Г. Ф. Термодинамические свойства промежуточных фаз с узкими областями гомогенности. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 3030; 1972, т. 46, с. 968; Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, с. 29.

Глава VIII

- Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., Физматгиз, 1958.
Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., «Наука», 1966.
Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., «Наука», 1974.
Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., Изд-во Моск. ун-та, 1961.
Никс Ф. Ч., Шокли В. Процессы упорядочения в сплавах. — «Усп. физ. наук», 1938, т. 20, с. 344.
Козлов Э. В. Превращение порядок—беспорядок и устойчивость упорядоченного состояния. — «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1976, № 8, с. 82.
Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М., «Наука», 1977.

Глава IX

- Риз А. Л. Химия кристаллов с дефектами. М., ИЛ, 1956.
Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., «Мир», 1969.
Уэдслей А. Ф. Неорганические нестехиометрические соединения. — В кн.: Нестехиометрические соединения. М., «Химия», 1971.

- Anderson J. S. Non-stoichiometric and ordered Phases; Thermodynamic Considerations. — In: The Chemistry of extended Defects in non-metallic Solids. Amsterdam — L., 1970, p. 1.
- В агнер К. Термодинамика сплавов. М., Metallurgizdat, 1957.
- Wagner C., Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen. — «Z. physik. Chem.», 1930, **B11**, 163.
- Olander A. Die Entropie in intermediären Phasen. — «Z. physik. Chem.», 1933, **A165**, 65.
- Гейдери х В. А. Термодинамические свойства фаз со структурой типа арсенида никеля. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, с. 163.
- Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966.
- Проблемы нестехиометрии. Под ред. А. Рабенау. М., «Металлургия», 1975.

Глава X

- Гейдери х В. А. Термодинамика твердых фаз переменного состава. — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. Киев, 1976, с. 16.
- Гейдери х В. А. Термодинамические свойства фаз со структурой типа арсенида никеля. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, с. 163.
- Anderson J. S. Equilibrium conditions of Non-stoichiometric chemical compounds. — «Proc. Roy. Soc.», 1946, **A185**, 69.
- Кубо Р. Статистическая механика. М., «Мир», 1967.
- Fowler R. H., Guggenheim E. A. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1939.
- Wagner C., Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen. — «Z. physik. Chem.», 1930, **B11**, 163.
- Atlas L. M. Statistical model of partially ordered defects in a hypostoichiometric metal Oxyde. — «J. Phys. Chem. Solids», 1968, **29**, 91.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
<i>Глава I</i>	
ИНТЕГРАЛЬНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ	
Открытые системы. Парциальные величины	5
Концентрации	10
Основные термодинамические характеристики раствора и пути их определения	11
Термодинамические диаграммы растворов. Связь с фазовыми диаграммами систем (диаграммы Розебома)	14
<i>Глава II</i>	
ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ	
Теплоты смешения	23
Расчет интегральных величин для сложных гетерогенных систем	26
Уравнения «типа Бирона»	31
Расчет энтропий образования растворов из данных по равновесию	34
<i>Глава III</i>	
ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ. АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ	
Уравнение Скэтчарда — Гилдебранда	36
Строгорегулярные растворы	44
Субрегулярные растворы	47
Растворы полимеров. Атермальные растворы	48
Значение объемного фактора при смешении	53
Модель «окруженного атома»	57
Теплоты разбавления электролитов	59
<i>Глава IV</i>	
РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — НАСЫЩЕННЫЙ ПАР	
Законы Коновалова	62
Законы Вревского	64
Интегралы Маргулеса	64
Равновесие раствор — насыщенный пар при повышенных давлениях	67
Растворы постоянных газов при высоких давлениях	70
Растворимость жидкостей в газах при высоких давлениях	72

Глава V

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОГО РАСТВОРА С ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ. РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ И ГАЗ — ГАЗ

Растворимость твердых веществ в жидкостях. Влияние тем- пературы	77
Влияние давления на растворимость	80
Расслаивание жидкостей	85
Критические явления в растворах	91
Фазовые равновесия газ — газ	96

Глава VI

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ 102

Глава VII

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В ТВЕРДОМ СО- СТОЯНИИ

Классификация твердых фаз в бинарных металлических системах	112
Обобщение аппарата термодинамики растворов на гетероген- ные бинарные системы	118

Глава VIII

УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Дальний и ближний порядок	127
Упорядочение как фазовый переход	131
Теория фазовых переходов второго рода	132
Теория почти полностью упорядоченных сплавов	136
Статистико-термодинамическая теория упорядочения сплавов	140

Глава IX

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ И ТЕРМОДИ- НАМИКА

Основные представления	149
Взаимодействие и упорядочение дефектов	153
Структуры сдвига	158

Глава X

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Простое вещество	160
Фазы с узкими областями гомогенности	163
Фазы с широкими областями гомогенности	171

Литература	179
----------------------	-----

ЯКОВ ИВАНОВИЧ ГЕРАСИМОВ,
ВСЕВОЛОД АНДРЕЕВИЧ
ГЕЙДЕРИХ
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Заведующая редакцией
Н. М. Глазкова

Редактор *Л. Н. Лукиных*

Художник *Д. Станкевич*

Художественный редактор
Б. С. Вехтер

Технический редактор
З. С. Кондрашова

Корректоры *И. А. Мушникова,*
Л. С. Клочкова

Тематический план 1980 г. № 113
ИБ № 726

Сдано в набор 19.12.79.
Подписано к печати 18.04.80.
Л-23311. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага тип. № 3. Гарнитура
Литературная. Высокая печать.
Усл. печ. л. 11,5 Уч.-изд. л. 11,82.
Тираж 3360 экз. Зак. 244.
Цена 95 коп. Изд. № 433

Издательство
Московского университета
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы