

Л.А. Большов
В.И. Богданов
С.К. Корнейчук

ФИЗИКА

**Термодинамическая
теория растворов
неэлектролитов**

Учебное пособие

Вологда
2013

Министерство образования и науки Российской Федерации
Вологодский государственный университет

Л.А. Большов, В.И. Богданов, С.К. Корнейчук

ФИЗИКА

Термодинамическая теория растворов неэлектролитов

*Утверждено редакционно-издательским советом
в качестве учебного пособия*

Вологда
2013

УДК 536.7:541.1:541.8
ББК 24.5
Б79

Рецензенты:
ведущий научный сотрудник
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
канд. хим. наук *В.К. Портной*;
доцент кафедры физики Вологодского
государственного педагогического университета,
канд. физ.-мат. наук *В.В. Левин*

Большов, Л.А.
Б 79 Физика. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов:
учебное пособие / Л.А. Большов, В.И. Богданов, С.К. Корнейчук. –
Вологда: ВоГУ, 2013. – 139 с.

ISBN 978–5–87851–515–3

Изложены основные законы термодинамики и, в частности, химической термодинамики. Подробно изложены основы термодинамической теории растворов неэлектролитов. Основное внимание уделено термодинамической теории малоконцентрированных бинарных и многокомпонентных сплавов. Рассмотрены приложения теории к водным растворам неэлектролитов и к высаливанию неэлектролитов электролитами из водных растворов. Приведены экспериментальные данные по термодинамическим параметрам взаимодействия и энтальпийным параметрам в малоконцентрированных растворах.

Пособие предназначено для научных работников, аспирантов и студентов.

УДК 536.7:541.1:541.8
ББК 24.5

ISBN 978–5–87851–515–3

© ВоГУ, 2013
© Л.А. Большов, 2013
© В.И. Богданов, 2013
© С.К. Корнейчук, 2013

Введение

Системы, состоящие из нескольких взаимодействующих тел, изучает наука, называемая механикой. Но когда таких тел очень много, механика оказывается не способна практически предсказать поведение и свойства подобных систем. Такие системы изучаются теоретически в разделе, называемом статистической физикой. Число тел в изучаемых системах при этом имеет порядок числа Авогадро N_A . Число Авогадро представляет число молекул в моле вещества. Оно составляет $(6,02252 \pm 0,00028) \times 10^{23}$ моль⁻¹. Объем, занимаемый системой тел, составляет при этом макроскопическую величину. Например, объем моля жидкой воды занимает приблизительно 18 см³. Поэтому каждое из тел, составляющих систему, имеет очень маленький размер. Оно представляет из себя микроскопическую частицу. Таким образом, макроскопические системы состоят из огромного числа частиц. Итак, под системой в статистической физике понимается выделенная каким-то образом совокупность частиц, число которых огромно. Это может быть совокупность атомов, молекул, ионов, электронов, фотонов. Это может быть совокупность «фиктивных» частиц, например, вакансий в кристалле. Это может быть совокупность квазичастиц в твердом теле, то есть элементарных возбуждений, например, фононов.

Если рассматривать систему сферически симметричных частиц с позиций классической механики, то состояние такой системы можно задать, задав значения всех динамических переменных, то есть координат и импульсов всех частиц системы в определенный момент времени. Если бы это можно было сделать с абсолютной точностью, то, в принципе, на основании законов классической механики можно было бы предсказать дальнейшую динамическую эволюцию системы во времени. Мы имели бы здесь дело с ситуацией, которую философы называют лапласовским детерминизмом.

Задание значений всех динамических переменных в обсуждаемом случае определяет микроскопическое состояние системы. Однако фактически невозможно задать микроскопическое состояние макроскопической системы и предсказать динамическую эволюцию этой системы. В статистической физике значения динамических переменных рассматриваются как случайные величины. Можно рассматривать лишь законы распределения этих величин. Под влиянием рассматриваемых величин формируются другие величины, являющиеся характеристиками всей макроскопической системы. Эти величины называются макроскопическими характеристиками. К этим величинам можно применить соображения теории вероятностей и, в частно-

сти, закон больших чисел. Смысл этого закона состоит в том, что, если случайная величина формируется под влиянием очень большого числа случайных факторов, влияние каждого из которых на случайную величину равномерно мало, то эта случайная величина будет принимать практически постоянное значение, то есть окажется практически не случайной. В силу того, что макроскопическая система состоит из огромного числа частиц, макроскопические величины являются определенными не случайными характеристиками системы.

Здесь система сферически симметричных частиц, подчиняющихся законам классической механики, рассматривалась лишь в качестве простого примера. В реальных системах частицы могут взаимодействовать между собой по сложным законам. Силовые поля частиц могут не обладать сферической симметрией. Потенциал взаимодействия между частицами может зависеть не только от расстояния между центрами частиц, но и от углов. Такое взаимодействие называется нецентральной. Может иметь место многочастичное взаимодействие. В общем случае микроскопические частицы подчиняются законам не классической, а квантовой механики, и микроскопическое состояние определяется набором значений квантовых чисел. Однако в любом случае для макроскопической системы формируется набор макроскопических характеристик. Рассматривая законы распределения микроскопических переменных, статистическая физика приводит к формулам, выражающим макроскопические характеристики системы через величины, характеризующие микроскопические частицы и их взаимодействие. К таким величинам относятся, например, массы молекул, их моменты инерции, жесткости межатомных связей, дипольные моменты молекул, поляризуемости молекул, заряды ионов, потенциалы межатомного взаимодействия и так далее.

Рассмотрим теперь макроскопические характеристики системы в отрыве от микроскопической структуры системы и законов движения и взаимодействия частиц, составляющих систему. Такое рассмотрение является предметом науки термодинамики. В теоретическом плане термодинамика является макроскопическим аспектом статистической физики. Статистическая физика является, в основном, теорией тепловых явлений. Таким образом, термодинамика – макроскопическая теория тепловых явлений. Макроскопические величины, рассматриваемые в термодинамике, называются термодинамическими величинами. Задачей термодинамики является установление связей между различными термодинамическими величинами. Полное обоснование понятия и законы термодинамики находят в рамках статистической физики и квантовой механики. Однако оказалось возмож-

ным представить основные законы термодинамики в виде нескольких постулатов без ссылки на какие-либо другие разделы физики. Логически совершенная аксиоматика термодинамики была построена в 1912 году математиком Каратеодори. Но физическая сторона вопроса определяется тремя началами термодинамики, образующими теоретическую основу этой науки. Эта основа разработана, в основном, в течение 19 века в работах Карно, Клапейрона, Джоуля, Майера, Гельмгольца, Кельвина, Клаузиуса и Гиббса. Разработка основ термодинамики закончена в начале 20 века в работах Нернста. Обоснование термодинамики с позиций статистической физики дано в работах Максвелла, Больцмана и Гиббса.

Под тепловыми явлениями понимаются явления, связанные с нагреванием и охлаждением физических тел. При нагревании тела расширяются и способны совершить механическую работу. Изобретение Уаттом парового двигателя в последней четверти 18 века безусловно стимулировало разработку теории тепловых явлений. Однако понятие тепловых явлений включает в себя и химические явления, связанные с выделением и поглощением тепла. Примерами являются экзотермические и эндотермические химические реакции. Выделение тепла при сгорании топлива играло и играет огромную роль в жизни человечества. Нагревание и охлаждение исходных реагентов и продуктов реакций изменяет скорость и направление химических процессов.

Можно выделить два направления в термодинамике, имея в виду ее основные приложения. Во-первых, это техническая термодинамика. В сферу интересов технической термодинамики попадает преобразование теплоты в механическую работу и обратное преобразование. Техническая термодинамика представляет интерес для инженеров в области двигателестроения и эксплуатации тепловых двигателей, в частности, паровых котлов и паровых турбин, а также в области промышленной теплоэнергетики. Техническая термодинамика интересна специалистам, конструирующим и эксплуатирующим холодильные установки. Другим направлением в термодинамике является химическая термодинамика. Основным предметом изучения химической термодинамики являются химические равновесия. Химическая термодинамика представляет интерес для химиков и инженеров, чья работа связана с различными химическими и, в частности, металлургическими технологиями. Химическая термодинамика представляет собой важнейший раздел физической химии. Важным разделом химической термодинамики является термохимия, изучающая тепловые эффекты химических реакций.

Химическая термодинамика изучает системы, состоящие из огромного числа частиц различных сортов. Обычно число сортов частиц ограничено.

Говоря конкретнее, имеем всего несколько сортов частиц. Частицы одного сорта или нескольких сортов можно объединить под названием молекул определенного вещества. С макроскопической точки зрения, системы, изучаемые в химической термодинамике, состоят из одного или нескольких веществ. Примером системы, состоящей из одного вещества, является вода H_2O . Другим примером можно считать кристалл поваренной соли NaCl . Фактически этот кристалл состоит из катионов Na^+ и анионов Cl^- , занимающих узлы катионной и анионной подрешеток, составляющих решетку кристалла. Группируя мысленно ионы Na^+ и Cl^- в молекулу NaCl , можно говорить, что система состоит из одного вещества. Конечно, о молекуле NaCl можно говорить довольно условно. Фактически молекулой в данном случае является весь кристалл, так как под молекулой обычно понимается множество частиц, удерживаемых вместе химическими связями. Иногда вместо термина «молекула NaCl » использует термин «формульная единица».

Рассмотрим пример системы, состоящей из двух веществ. Таким примером является раствор поваренной соли в воде, состоящий из молекул H_2O и ионов Na^+ и Cl^- . Группируя мысленно ион Na^+ и ион Cl^- , можно сказать, что система состоит из веществ H_2O и NaCl .

Под молем вещества теперь будем понимать количество вещества, содержащее число Авогадро N_A формульных единиц этого вещества. Наиболее адекватной мерой количества вещества является число молей этого вещества в системе. Вещества, составляющие систему, количества которых можно задать независимо друг от друга, будем называть компонентами системы. Например, система, состоящая из молекул H_2O , – однокомпонентная система. Водород и кислород, входящие в молекулу воды, нельзя рассматривать как различные компоненты, так как количество атомов кислорода строго вдвое меньше количества атомов водорода. Другой пример: раствор кислорода в воде является двухкомпонентной системой $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. Двухкомпонентные системы часто называют бинарными. Систему, состоящую из компонентов А, В, С и Д, называют системой А-В-С-Д. Например, в быту и в промышленности широко используются нержавеющие стали системы Fe-Cr-Ni, то есть состоящие из железа, хрома и никеля.

Системы, рассматриваемые в химической термодинамике, могут быть однородными (гомогенными) и неоднородными (гетерогенными). Здесь имеется в виду макроскопическая пространственная однородность. Рассмотрим, например, идеальный монокристалл какого-либо металла, не содержащий каких-либо дефектов структуры. В масштабах порядка размера атома эта струк-

тура не является микроскопически однородной, так как в кристаллической решетке можно выделить позиции, называемые узлами решетки, и позиции, называемые междоузлиями. Однако в макроскопических масштабах рассматриваемая структура является однородной. В качестве другого примера приведем монокристалл твердого раствора системы А-В. Взаимодействие между атомами сортов А и В в твердом растворе приводит к тому, что вероятность найти атом В на некотором определенном расстоянии от атома А зависит от этого расстояния. Это явление называется ближним порядком. Поэтому в рассматриваемой системе имеет место микроскопическая неоднородность. Однако ближний порядок быстро убывает с увеличением межатомного расстояния. Поэтому ближний порядок не нарушает макроскопическую однородность структуры твердого раствора системы А-В.

Примером макроскопически неоднородной системы может служить однокомпонентная система, состоящая из воды. Пусть, например, имеем жидкую воду, покрытую слоем льда. Или имеем жидкую воду и над ней водяной пар. Например, можно представить ситуацию, когда сосуществуют лед, вода и водяной пар. Лед, вода и водяной пар представляют собой однородные части неоднородной системы. Макроскопически однородная часть неоднородной системы называется фазой. Система в определенном макроскопическом состоянии может состоять из одной или нескольких фаз. Каждая фаза может содержать один, два или несколько компонентов, то есть быть однокомпонентной, бинарной или многокомпонентной.

Рассмотрим в качестве примера основные фазы, взаимодействующие в электроплавильном процессе. Таких фаз три. На подине печи находится металлическая ванна. Она представляет собой жидкий раствор железа, легирующих элементов и других полезных и вредных примесей. Над металлической ванной находится жидкий шлак, являющийся раствором окислов CaO , SiO_2 , FeO и других. Выше шлаковой фазы находится газовая фаза, основными компонентами которой являются азот и кислород.

В качестве другого примера приведем фазы, которые могут существовать в системе Fe-C:

1. Жидкий раствор углерода в железе;
2. Твердый раствор углерода в железе с кристаллической решеткой типа ОЦК (объемно центрированная кубическая решетка), называемый ферритом;
3. Твердый раствор углерода в железе с кристаллической решеткой типа ГЦК (гранецентрированная кубическая решетка), называемый аустенитом;

4. Графит;
5. Цементит (соединение Fe_3C);
6. Определенным образом упорядоченный твердый раствор углерода в железе с искаженной кристаллической решеткой типа ОЦК, называемый мартенситом.

Различные фазы системы могут находиться в различном агрегатном состоянии: жидком, твердом, газообразном. Это видно из приведенного выше примера, где рассматривалась однокомпонентная система – H_2O . В системе могут существовать несколько твердых фаз. Это видно из примера с системой Fe-C. В системе могут существовать более одной жидкой фазы. Различные фазы отличаются друг от друга агрегатным состоянием и кристаллической структурой. Однако даже в рамках одного и того же агрегатного состояния и одной и той же кристаллической структуры могут существовать различные фазы, отличающиеся друг от друга составом.

Пусть фаза состоит из n компонентов. Пронумеруем различные компоненты натуральными числами 1, 2, 3, ..., n . Пусть фаза содержит N_i молей i -го компонента. Пусть

$$\sum_{i=1}^n N_i = N.$$

Тогда отношение $c_i = N_i/N$ называется мольной долей i -го компонента.

Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1.$$

Задав мольные доли компонентов для $i=2,3,4, \dots, n$, однозначно находим мольную долю первого компонента:

$$c_1 = 1 - \sum_{i=2}^n c_i.$$

Таким образом, конечная последовательность значений мольных долей компонентов ($c_2, c_3, \dots, c_n$) определяет состав фазы.

Особый интерес представляют фазы, называемые растворами. Под растворами будем понимать фазы переменного состава, содержащие более одного компонента. Состав раствора определяется концентрациями его компонентов. Очень удобным способом выражения концентраций являются мольные доли. Существуют и другие способы выражения концентраций. Можно рассматривать растворы одной системы, но различного состава. При

этом концентрации компонентов раствора c_i следует рассматривать как переменные величины.

Рассмотрим фазу, которую часто называют раствором компонентов А и В эквиатомного состава, то есть пусть мольные доли каждого из компонентов равны ($c_A = c_B = 0,5$). Пусть этот раствор является упорядоченным. Под этим понимается следующее. Кристаллическая решетка раствора представляет две вставленные друг в друга одинаковые подрешетки. При этом узлы одной подрешетки заняты преимущественно атомами компонента А, а узлы другой подрешетки заняты преимущественно атомами компонента В. Мольная доля атомов компонента А и мольная доля атомов компонента В в одной из подрешеток называются числами заполнения соответствующей подрешетки атомами компонентов А и В соответственно. Пусть число узлов кристаллической решетки равно суммарному числу атомов компонентов А и В. Таким образом, состав рассматриваемой фазы совпадает с составом соединения АВ стехиометрического состава. Так как состав рассматриваемой фазы фиксированный, а не переменный, то такую фазу ошибочно называть раствором. Такая фазы должна рассматриваться как химическое соединение переменной структуры. А и В нельзя рассматривать как компоненты, а можно рассматривать только как сорта атомов. Под упорядоченным твердым раствором понимается фаза переменного состава, числа заполнения различных подрешеток которой атомами хотя бы одного компонента различны. Эти числа заполнения зависят от состава сплава и внешних условий.

В общем случае кристаллическая решетка упорядоченного твердого раствора может состоять из нескольких подрешеток. Число компонентов упорядоченного раствора может быть больше двух. В природе распространены упорядоченные твердые растворы, близкие по составу к соединению A_mB_n , где m и n – натуральные числа. Эти растворы существуют в узкой области составов, близких к стехиометрическому. Такие фазы часто рассматриваются в металловедении и в физике металлов. Компоненты этих фаз являются металлами, а фазы называются интерметаллидами. Примером интерметаллида служит фаза Ni_3Al , широко применяемая в качестве упрочняющей фазы в жаропрочных сплавах на никелевой основе. В кристаллической решетке таких фаз могут быть растворены и другие металлы.

Упомянем также фазу, называемую вюститом. Это упорядоченный твердый раствор железа и кислорода переменного нестехиометрического состава, близкий по составу к оксиду FeO .

В начальный период развития атомно-молекулярного учения в химии Бертолле считал, что химические соединения могут иметь переменный со-

став, тогда как Дальтон имел противоположную точку зрения. В начале 20 века Курнаков называл фазы постоянного состава дальтонидами, а фазы переменного состава бертоллидами. Очевидно, что упорядоченные твердые растворы относятся к бертоллидам.

В упорядоченных твердых растворах какая-то подрешетка может содержать значительное число вакантных узлов. К таким растворам иногда применяется термин «твердые растворы вычитания».

Растворы играют чрезвычайно большую роль в природе. Достаточно упомянуть атмосферу Земли и воды Мирового океана. Без растворов немыслима жизнь флоры и фауны на нашей планете, а также жизнь человека. Растворы участвуют в процессах гидротермального синтеза минералов. С древнейших времен растворы используются в быту. Трудно переоценить роль растворов в медицине. Велика роль растворов и в современных технологиях. Выше были приведены примеры, иллюстрирующие роль жидких и твердых растворов в металлургии. Поэтому растворы представляют интерес для широкого круга специалистов в области физики, химии, биологии, медицины, геологии, а также в области технических наук. Теория растворов является очень важным разделом физической химии. Ряд важных свойств растворов рассматривает химическая термодинамика. Эти свойства называются термодинамическими.

Заключительное замечание сделаем о терминах «коллоидный раствор» и «истинный раствор». Коллоидные растворы изучает коллоидная химия. К коллоидным растворам относятся золи, гели и суспензии. Коллоидные растворы не являются истинными растворами. Это двухфазные системы, причем одна из фаз находится в диспергированном состоянии. Природа коллоидных растворов, в основном, связана с поверхностными явлениями. В настоящем пособии коллоидные растворы не рассматриваются. Рассматриваются лишь истинные растворы.

1. Основные законы термодинамики

1.1. Основные термодинамические переменные

В основе термодинамики лежат понятия обратимого процесса и состояния термодинамического равновесия. Очевидно, что динамические переменные системы изменяются во времени, то есть система претерпевает динамическую эволюцию. Усредненные макроскопические характеристики системы также при этом будут изменяться. Таким образом, система участвует в некотором макроскопическом процессе. Рассмотрим обратимые и необратимые процессы. Обратимыми называются процессы, совершающиеся бесконечно медленно во времени. Все остальные процессы называются необратимыми. Само понятие времени существует благодаря существованию необратимых процессов в природе. Более того, все реальные процессы в природе необратимы. Всё имеет свой конец. Обратимые процессы существуют только в теории. Однако многие процессы протекают достаточно медленно относительно выбранных масштабов времени. Масштабы времени при рассмотрении различных явлений выбираются разными: масштабы, связанные с продолжительностью человеческой жизни; исторические масштабы, геологические масштабы, астрономические масштабы и так далее. Явления микромира рассматриваются в совершенно иных масштабах времени, соизмеримых, например, с периодом колебания атомов. Достаточно медленные процессы в теории могут рассматриваться как квазистатические или обратимые.

Макроскопические состояния, через которые проходит система, совершающая обратимый процесс, называются состояниями термодинамического равновесия. Состояния, не являющиеся состояниями термодинамического равновесия, называются неравновесными состояниями. Система может перейти из неравновесного состояния в равновесное в результате определенного процесса. Практически можно считать, что для этого потребуется достаточно большой, но конечный промежуток времени, называемый временем релаксации системы. Время релаксации системы – время, необходимое для формирования равновесных макроскопических характеристик.

Обратимые процессы и состояния термодинамического равновесия с макроскопической точки зрения изучает раздел термодинамики, называемый термодинамикой обратимых процессов или равновесной термодинамикой. Необратимые процессы изучает термодинамика необратимых процессов или неравновесная термодинамика. Этот раздел термодинамики сфор-

мировался в 20 веке благодаря работам Онсагера (1931г.) и Пригожина (1947г.). Макроскопическая теория равновесных термодинамических свойств растворов неэлектролитов является предметом изучения в настоящем пособии.

Рассмотрим систему, содержащую фиксированное число молей каждого из компонентов. Макроскопическое состояние такой системы при установившемся термодинамическом равновесии можно задать, задав значения основных термодинамических переменных. Этими переменными являются объем системы V , давление в системе P и температура системы T . Объем системы представляет чисто геометрическое понятие. Это объем части пространства, в котором возможно появление частиц системы. Задать величину V можно, поместив систему в сосуд с неподвижными стенками. Понятие давления P достаточно сформировалось уже в 17 веке в работах Торричелли и Паскаля. Эмпирическое понятие температуры сформировалось позднее. В 1709 году Фаренгейт изготовил первый термометр. В качестве термометрического вещества он использовал этиловый спирт. Таким образом, первый термометр был спиртовым. В 1714 году Фаренгейт изготовил ртутный термометр. Первые температурные шкалы были предложены в первой половине 18 века Фаренгейтом (1724г.), Реомюром (1730г.) и Цельсием (1742г.). Шкалы Фаренгейта и Цельсия практически используются и в настоящее время. Однако эмпирическое понятие температуры оказывается привязанным к свойствам конкретного термометрического вещества. Общий физический смысл этого понятия остается не вполне ясным.

Если система находится во внешнем поле (электрическом, магнитном, гравитационном), то помимо значений переменных P , V и T для задания макроскопического состояния системы необходимо задать и переменные, характеризующие поле. Однако в настоящем пособии этот более общий случай не рассматривается.

Переменные P , V и T в состоянии термодинамического равновесия связаны между собой уравнением состояния. Вид этого уравнения определяется природой системы, то есть микроскопической структурой и законами взаимодействия между частицами, составляющими систему. Однако в рамках макроскопической теории уравнение состояния рассматривается как данность. Вид этого уравнения устанавливается экспериментально. Поэтому макроскопическое равновесное состояние системы определяется любой парой переменных из трех (P , V , T). Отметим, что переменные P и V знакоположительные ($P \geq 0$; $V \geq 0$).

1.2. Идеальный газ

Во второй половине 17 века Бойлем (1662г.) и Мариоттом (1676г.) установлен эмпирический закон, который в современных терминах можно сформулировать следующим образом. Для данной массы определенного идеального газа при постоянной температуре ($T=\text{const}$) имеет место равенство

$$PV=\text{const}.$$

Этот закон называется законом Бойля-Мариотта.

В 1787 году Шарлем открыт другой важный эмпирический закон: давление идеального газа постоянной массы и объема ($V=\text{const}$) возрастает при нагревании линейно с ростом температуры, то есть

$$P = P_0(1 + \alpha t),$$

где t – температура, выраженная в градусах Цельсия; P_0 – давление газа при $t = 0^\circ\text{C}$; α – температурный коэффициент давления ($\alpha=\text{const}$ и не зависит от природы идеального газа). Современное численное значение температурного коэффициента составляет $\alpha \approx 1/273,15\text{ }(^{\circ}\text{C})^{-1}$.

В 1802 году Гей-Люссак установил закон теплового расширения газов: объем данной массы идеального газа при постоянном давлении ($P=\text{const}$) линейно возрастает с ростом температуры:

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где V_0 – объем газа при $t = 0^\circ\text{C}$; температурный коэффициент расширения α не зависит от природы газа и совпадает с коэффициентом α в законе Шарля. Из закона Гей-Люссака следует, что при $t \approx -273^\circ\text{C}$ объем идеального газа обращается в нуль. Аналогично из закона Шарля следует, что при этой же температуре давление газа становится равным нулю. Эта температура была названа абсолютным нулем температур. Введем переменную $T = t + 273,15$. Тогда законы Шарля и Гей-Люссака переписутся в виде:

$$\frac{P}{T} = \text{const}$$

при $V=\text{const}$, и

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

при $P=\text{const}$ соответственно.

Эти законы можно объединить с законом Бойля-Мариотта:

$$\frac{PV}{T} = \text{const}$$

для данной массы данного идеального газа. Переменная T называется абсолютной температурой. Она измеряется в Кельвинах (К). Абсолютный нуль температур приходится на 0 К. Принцип построения соответствующей шкалы температур предложен Кельвином (1848 г.).

Теперь используем ещё один эмпирический закон, открытый Авогадро в 1811 году: моль любого газа при постоянных давлении и температуре занимает один и тот же объем. Таким образом, объем идеального газа при постоянном давлении и температуре пропорционален количеству газа, выраженному в молях. При этом коэффициент пропорциональности одинаков для всех газов. Число молей газа равно отношению массы газа m к молекулярной массе M . Отсюда получаем закон:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

называемый законом Клапейрона (1834 г.). В законе Клапейрона R – универсальная газовая постоянная. Приведем современное значение этой величины: $R \approx 8,31431$ Дж/моль·К. Часто закон Клапейрона записывается для одного моля идеального газа:

$$PV = RT.$$

Таким образом, можно ответить, что же такое идеальный газ с макроскопической точки зрения. Это газ, подчиняющийся закону Клапейрона. Закон Клапейрона представляет собой уравнение состояния идеального газа. Газ перестает быть идеальным при больших давлениях (порядка $10^1 - 10^2$ МПа).

Благодаря закону Клапейрона идеальный газ можно использовать в качестве термометрического вещества. При этом, в принципе, безразлично, какой именно газ использовать. Эмпирическое понятие температуры приобретает при этом более общий физический смысл. Уравнение состояния идеального газа в форме закона Клапейрона имеет очень большое значение для термодинамики и статистической физики.

1.3. Внутренняя энергия системы. Первое начало термодинамики

Основные термодинамические переменные P , V и T можно использовать как аргументы термодинамических функций, называемых также функциями состояния системы. Значения этих функций в состоянии термодинамического равновесия однозначно определяются значениями пары выбранных аргументов, например, V - P . Известно, что значения потенциальной энергии определены лишь с точностью до произвольной постоянной. Однако при выборе определенного начала отсчета для потенциальной энергии эти значения уже становятся определенными однозначно. Поэтому, когда говорится об однозначном определении функций состояния системы, предполагается, что начало отсчета для потенциальной энергии выбрано.

Важнейшей термодинамической функцией является внутренняя энергия системы U . Рассмотрим замкнутую систему. Под замкнутыми понимаются системы, не обменивающиеся с окружающими системами ни энергией, ни веществом. Под внутренней энергией замкнутой системы понимается сумма кинетических энергий всех частиц системы плюс сумма потенциальных энергий всех взаимодействий (парных и многочастичных). В силу закона сохранения энергии в механике внутренняя энергия замкнутой системы остается постоянной: $U = \text{const}$ или $dU = 0$.

Теперь рассмотрим систему, взаимодействие которой с окружающими системами ограничивается совершением механической работы. Такие системы будем называть теплоизолированными. Пусть теплоизолированная система совершила малую работу $dA = PdV$. Внутренняя энергия ее при этом изменилась на величину dU . В силу закона сохранения энергии можно утверждать, что при этом:

$$dU + PdV = 0.$$

Но если система не является теплоизолированной, последнее равенство может не выполняться. Пусть в этом более общем случае:

$$dU + PdV = \delta Q. \quad (1.3.1)$$

Здесь малая величина δQ называется теплотой, полученной системой от окружающих систем. Таким образом, теплота является тепловой энергией. Равенство (1.3.1) представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики, которое, в свою очередь, является проявлением закона сохранения энергии. В 18 веке и в начале 19 века носителем теплоты считали особую тепловую материю, называемую теплородом или флогистоном. С

открытием первого начала термодинамики было признано, что теплота есть ничто иное как энергия. Первое начало термодинамики впервые было сформулировано Майером в 1842 году на основании работ Джоуля, экспериментально установившего значение механического эквивалента теплоты.

Двигатель, который совершал бы механическую работу, не затрачивая при этом тепловой, а также любой другой энергии, называется вечным двигателем первого рода. Эквивалентная формулировка первого начала термодинамики состоит в том, что вечный двигатель первого рода невозможен.

1.4. Полный дифференциал и потенциальная функция

Пусть x и y – независимые переменные, $M(x,y)$ и $N(x,y)$ – функции, имеющие непрерывные частные производные. Как установил Клеро (1740г.), выполнение равенства

$$\frac{\partial N(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial M(x,y)}{\partial y} \quad (1.4.1)$$

в некоторой ограниченной замкнутой области на плоскости переменных (x,y) является необходимым и достаточным условием того, что дифференциальное выражение

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy \quad (1.4.2)$$

является полным дифференциалом некоторой функции $u(x,y)$, то есть

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = du(x,y)$$

в рассматриваемой области. При этом функция $u(x,y)$ называется потенциальной функцией или потенциалом.

Рассмотрим некоторую простую гладкую кривую в рассматриваемой области и дугу этой кривой, начинающуюся в точке A и заканчивающуюся в точке B . Рассмотрим криволинейный интеграл второго рода по этой дуге

$$\int_{(A)}^{(B)} M(x,y)dx + N(x,y)dy.$$

Если начало и конец дуги совпадают, то имеем замкнутый контур L , на котором определено направление интегрирования, и контурный интеграл

$$\oint_L M(x,y)dx + N(x,y)dy.$$

Из формулы Грина вытекает, что если подынтегральное выражение есть полный дифференциал потенциальной функции $u(x,y)$, то

$$\oint_L u(x,y) = 0 \quad (1.4.3)$$

для любого замкнутого контура L , а

$$\int_{(A)}^{(B)} du(x,y) = u(B) - u(A) \quad (1.4.4)$$

и не зависит от формы пути интегрирования. Если же условие (1.4.1) не выполняется, то, в общем случае, равенства (1.4.3) и (1.4.4) не выполняются, и значение

$$\int_{(A)}^{(B)} M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

зависит от формы пути интегрирования. При этом выражение (1.4.2) не является полным дифференциалом. Однако и в этом случае при выполнении некоторых дополнительных условий может существовать множитель $\mu(x,y)$, произведение которого на выражение (1.4.2) представляет из себя полный дифференциал. Множитель $\mu(x,y)$ называется интегрирующим множителем.

1.5. Энтропия

Рассмотрим декартову прямоугольную систему координат, где по оси абсцисс будем откладывать значения объема системы V , а по оси ординат – значения давления в системе P . Назовем эту систему координат V - P -диаграммой. Каждому макроскопическому состоянию системы отвечает точка на V - P -диаграмме. Пусть процессу изменения состояния системы отвечает непрерывная линия на V - P -диаграмме. Функции состояния системы или термодинамические функции суть однозначные функции состояния. Поэтому изменения этих функций при обратимом процессе не должны зависеть от формы соответствующей линии. Они должны зависеть только от начала и конца дуги линии, соответствующих началу и концу процесса изменения. Если начало и конец дуги линии совпадают, то дуга называется замкнутым контуром, а соответствующий процесс изменения циклом. Цикл изменения не должен приводить к изменению значения термодинамической функции. Поэтому термодинамические функции, с точки зрения математи-

ки, должны представлять из себя потенциальные функции. Эти функции называют также термодинамическими потенциалами. Таким термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия системы U . Если рассматривать U как функцию переменных V и P , то можно записать:

$$\int_{(A)}^{(B)} dU(V, P) = U(B) - U(A)$$

и

$$\oint_L dU(V, P) = 0,$$

где A и B – точки на V - P -диаграмме, отвечающие началу и концу процесса изменения; L -замкнутый контур, отвечающий циклу изменения. Имеются ввиду равновесные состояния и обратимые процессы.

Поэтому член dU в формуле (1.3.1) представляет из себя полный дифференциал. Член PdV в этой формуле не удовлетворяет условию (1.4.1) и не является полным дифференциалом. Действительно, рассмотрим

$$\oint_L PdV,$$

где L -замкнутый контур на V - P -диаграмме. Очевидно, что этот интеграл равен работе, совершенной системой за один цикл изменения, которая, в общем случае, отлична от нуля. Поэтому работа A не является термодинамическим потенциалом.

Отсюда очевидно, что величина δQ в правой части формулы (1.3.1) не является полным дифференциалом, а теплота Q не является термодинамической функцией. Для обратимых процессов в термодинамике постулируется существование интегрирующего множителя к величине δQ . Этот множитель обозначается как $1/T$. Функция T называется термодинамической температурой. Таким образом, $\delta Q/T$ есть полный дифференциал некоторой функции S , называемой энтропией:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (1.5.1)$$

Термодинамическое понятие энтропии ввел Клаузиус в 1865 году. Формула (1.5.1) определяет энтропию с точностью до произвольной постоянной:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + \text{const},$$

где δQ - малое количество теплоты, получаемое системой при обратимом процессе. При необратимом процессе

$$dS > \frac{\delta Q}{T},$$

так как, с точки зрения термодинамики необратимых процессов, в системе имеет место производство энтропии. В общем случае

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Значение энтропии в состояниях термодинамического равновесия можно определить с точностью до произвольной постоянной, как было указано выше. Понятие энтропии существует и для систем, не находящихся в состоянии равновесия.

1.6. Второе начало термодинамики

Из определения (1.5.1) следует, что при обратимом процессе

$$\delta Q = TdS.$$

Подставляя это выражение в формулу (1.3.1), получим, что для обратимого процесса

$$TdS = dU + PdV. \quad (1.6.1)$$

В более общем случае

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (1.6.2)$$

Неравенство (1.6.2) является выражением второго начала термодинамики.

Рассмотрим замкнутую систему, для которой

$$dU + PdV = 0.$$

При $T \neq 0$ для этой системы $dS \geq 0$. Равенство относится к обратимому процессу. При реально протекающих процессах $dS > 0$, то есть энтропия может только увеличиваться. В этом состоит физический смысл второго начала термодинамики.

Существуют и другие формулировки второго начала термодинамики, эквивалентность которых приведенной выше формулировке может быть до-

казана, но доказательство выходит за рамки настоящего пособия. Приведем две из них:

- Формулировка Кельвина: Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого будет превращение в работу теплоты, извлеченной из источника, имеющего всюду одинаковую температуру;
- Формулировка Клаузиуса: Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого был бы переход теплоты от тела с данной температурой к телу с более высокой температурой.

Формулировка Кельвина часто приводится в следующей форме: вечный двигатель второго рода невозможен.

1.7. Статистическая интерпретация понятия энтропии

Почему же растет энтропия замкнутой системы при необратимых процессах? На этот вопрос в 1875 году ответил Больцман. Больцману принадлежит статистическая интерпретация понятия энтропии. Пусть макроскопическая система может находиться в различных микроскопических состояниях с равной вероятностью, то есть микроскопические состояния будем считать равновероятными. Пусть число таких состояний $\Delta\Gamma$. В течение некоторого времени, также называемого временем релаксации, система пробегает все эти состояния (или почти все). Таким образом, рассматриваемому макроскопическому состоянию соответствует множество из $\Delta\Gamma$ микроскопических состояний. Число $\Delta\Gamma$ называется статистическим весом или термодинамической вероятностью системы. Больцман предположил, что энтропия системы пропорциональна логарифму термодинамической вероятности. Коэффициент пропорциональности называется постоянной Больцмана $k_B = R/N_A$. Таким образом,

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma. \quad (1.7.1)$$

Из соотношения Больцмана (1.7.1) видно, что увеличение энтропии связано с увеличением термодинамической вероятности системы, то есть с увеличением вероятности макроскопического состояния в обычном математическом смысле.

С позиций квантовой механики $\Delta\Gamma$ — число квантово-механических состояний системы, соответствующих данному макросостоянию. Но иногда термодинамическую вероятность можно вычислить, не ссылаясь на квантовую механику.

Рассмотрим бинарный твердый раствор атомов компонента А и атомов компонента В. Пусть число атомов компонента А равно n_A , а число атомов компонента В равно n_B . Эти атомы могут занимать узлы кристаллической решетки, число которых равно $n_A + n_B$. Все узлы при этом заняты. Каждый узел занимает один атом. Пусть при этом атомы компонентов А и В никак не взаимодействуют между собой. Таким образом, все атомные конфигурации раствора имеют одну и ту же энергию. Тогда термодинамическую вероятность такой системы можно вычислить средствами элементарной комбинаторики как число сочетаний:

$$\Delta\Gamma = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}. \quad (1.7.2)$$

Из формул (1.7.1) и (1.7.2) следует, что энтропия такого раствора равна

$$S = k_B \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}.$$

Из формулы (1.7.1) вытекает важное свойство энтропии, а именно, ее аддитивность. Разделим замкнутую систему на две подсистемы, взаимодействием между которыми можно пренебречь. Пусть термодинамическая вероятность первой подсистемы равна $\Delta\Gamma_1$. Аналогичная величина для второй подсистемы пусть равна $\Delta\Gamma_2$. Тогда, по принципу умножения комбинаторики, термодинамическая вероятность всей системы $\Delta\Gamma$ равна произведению

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_1 \times \Delta\Gamma_2. \quad (1.7.3)$$

Таким образом, термодинамическая вероятность есть величина мультипликативная. Из формул (1.7.1) и (1.7.3) при этом следует:

$$S = S_1 + S_2,$$

где S_1 и S_2 – энтропии первой и второй подсистем соответственно. Последнее равенство выражает свойство аддитивности энтропии.

Можно также заметить, что, так как время релаксации системы отлично от нуля, понятие мгновенного значения энтропии лишено физического смысла. Так как обратимые процессы протекают бесконечно медленно, то в равновесной термодинамике понятие времени отсутствует.

Понятию термодинамической температуры можно придать более простой смысл. Заметим, что для двух подсистем, рассмотренных выше, имеет место равенство:

$$U = U_1 + U_2,$$

где U_1 и U_2 – внутренние энергии соответствующих подсистем, U – внутренняя энергия системы. В этом смысле внутренняя энергия U также представляет из себя аддитивную величину. Пусть теперь внутренняя энергия первой подсистемы изменяется на величину dU_1 , а второй подсистемы – на величину dU_2 . Энтропия первой подсистемы изменяется на dS_1 , а второй подсистемы – на dS_2 . Так как в замкнутой системе $dU=0$ и $dS=0$, то из аддитивности внутренней энергии и энтропии следует:

$$dU_2 = -dU_1; dS_2 = -dS_1. \text{ Поэтому}$$

$$\frac{dU_2}{dS_2} = \frac{dU_1}{dS_1}.$$

Следовательно, в состоянии термодинамического равновесия производная

$$\frac{dU}{dS}$$

для всех малых подсистем имеет одно и то же значение, равное значению для всей системы. Из формулы (1.6.1) при $V=\text{const}$ и $dV=0$ следует:

$$\frac{dU}{dS} = T.$$

Поэтому в состоянии термодинамического равновесия температура во всех точках системы одинакова.

Так как в формуле (1.7.1) $\Delta G \geq 0$, то величина энтропии $S \geq 0$.

Из формулы (1.6.1) следует, что для обратимого процесса

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.7.4)$$

Таким образом, энтропия S и объем V являются естественными аргументами функции U , т.е. внутренней энергии. Из формулы (1.7.4.) вытекает:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (1.7.5)$$

Нижние индексы в формулах (1.7.5) указывают, какие переменные являются фиксированными при дифференцировании.

Поскольку V является аддитивной величиной в том же смысле, что и термодинамические функции U и S , то из второй формулы (1.7.5) вытекает, что в состоянии термодинамического равновесия величина давления P во всех точках системы одинакова.

Процессы при $S=\text{const}$ называются изоэнтропийными или адиабатическими.

Рассмотрим процесс, протекающий при постоянном объеме ($V=\text{const}$; $dV=0$). Такие процессы называются изохорными. Пусть в этом процессе система получает теплоту δQ . При этом, по определению, $dS>0$. Полученная теплота идет на увеличение внутренней энергии, то есть $dU>0$. В силу первой из формул (1.7.5) при этом $T>0$, то есть термодинамическая температура в состоянии равновесия есть величина знакоположительная.

При адиабатическом расширении внутренняя энергия системы уменьшается. Поэтому в силу второй из формул (1.7.5) давление P не может быть отрицательным.

Рассмотрим систему при постоянном объеме, совершающую обратимый процесс. Тогда $dU = \delta Q$. Но

$$\frac{dQ}{dT} = C_V ,$$

где C_V —теплоемкость при постоянном объеме.

С другой стороны,

$$dS = \frac{dQ}{T} .$$

или

$$dS = \frac{C_V dT}{T} .$$

Отсюда

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T} .$$

Поэтому

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} + \text{const} . \quad (1.7.6)$$

Если представить внутреннюю энергию U как функцию аргументов T и V , то полный дифференциал этой функции запишется как

$$dU = C_V dT - P dV . \quad (1.7.7)$$

1.8. Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики также называется теоремой Нернста (1906 г.). Эта теорема может быть сформулирована следующим образом. Энтропия любой системы при $T=0$ всегда может быть принята равной нулю. С учетом этой теоремы формула (1.7.6) принимает вид :

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}. \quad (1.8.1)$$

В сущности, теорема Нернста означает, что при $T=0$ все тела имеют одинаковую энтропию, которую удобно принять за начало отсчета $S=0$. Формула (1.8.1) соответствует обратимому процессу и состояниям термодинамического равновесия.

Согласно соотношению Больцмана, термодинамическая вероятность $\Delta\Gamma$, которой соответствует энтропия $S=0$, есть $\Delta\Gamma=1$. Поэтому в статической интерпретации теорема Больцмана устанавливает, что равновесному макроскопическому состоянию при $T=0$ соответствует только одно микроскопическое состояние, совместимое с данной кристаллической решеткой или с данным агрегатным состоянием системы. Этому микроскопическому состоянию отвечает наинизший энергетический уровень системы. Теорема Нернста была бы ошибочной, если наинизший энергетический уровень оказался бы вырожденным. Вырождение подразумевает существование нескольких микроскопических состояний с наименьшей энергией. Но для заметных отклонений от теоремы Нернста степень вырождения должна быть неправдоподобно велика. Поэтому можно предположить, что теорема Нернста правильна.

Из теоремы Нернста следует, что при $T=0$ теплоемкость $C_V=0$. Действительно, при $C_V(0) \neq 0$ интеграл (1.8.1) расходился бы на нижнем пределе. Итак,

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0,$$

что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, в отличие от внутренней энергии системы U , определяемой с точностью до постоянной, зависящей от выбора начала отсчета, энтропия системы в состоянии термодинамического равновесия определяется абсолютно, так как начало отсчета для энтропии раз и навсегда выбрано для всех систем. Это согласуется также с соотношением Больцмана (1.7.1).

Формула (1.7.2) для термодинамической вероятности $\Delta\Gamma$ отвечает идеальному твердому раствору. Поэтому из формул (1.7.1) и (1.7.2) следует, что

энтропия идеального твердого раствора при всех температурах, в том числе и при $T=0$ имеет постоянное значение, отличное от нуля. Может показаться, что это соображение опровергает теорему Нернста. Но это не так. Идеальный твердый раствор – сугубо теоретическая модель. Фактически между атомами компонентов этого раствора существует какое-то, пусть даже очень малое, взаимодействие. Но при $T \rightarrow 0$ даже очень слабое взаимодействие приводит либо к полному упорядочению этого раствора, либо к распаду твердого раствора на чистые компоненты и полностью упорядоченные фазы. Так что конфигурационная энтропия при $T=0$ становится равной нулю.

Из начал термодинамики следует также недостижимость абсолютного нуля. Доказательство этого утверждения выходит за рамки данного пособия.

1.9. Энтальпия

Введем еще одну термодинамическую функцию H , называемую энтальпией или теплосодержанием. Термодинамический потенциал H определяется как

$$H = U + PV. \quad (1.9.1)$$

Очевидно, что каждое слагаемое в правой части равенства (1.9.1) само представляет из себя термодинамический потенциал. Найдем полный дифференциал энтальпии:

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Подставляя в это равенство выражение (1.7.4) для dU , получим:

$$dH = TdS + VdP. \quad (1.9.2)$$

Таким образом, естественными аргументами функции H являются энтропия S и давление P . Из выражения (1.9.2) следует:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (1.9.3)$$

Рассмотрим обратимый процесс, при котором $P=\text{const}$, $dP=0$. При этом $dH=TdS$, но $TdS=\delta Q$. Поэтому

$$\delta Q = dH.$$

Таким образом, количество теплоты, получаемое системой в изобарном обратимом процессе, равно изменению энтальпии системы H . Так как при изобарном процессе

$$\frac{dQ}{dT} = C_P,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении,

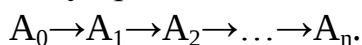
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p.$$

Отсюда, рассматривая энтальпию как функцию температуры и давления, имеем:

$$dH = C_p dT + V dP. \quad (1.9.4)$$

Использование термодинамического потенциала H представляет интерес, так как экспериментаторы чаще всего проводят термодинамический эксперимент при постоянном давлении. Энтальпии химических реакций ΔH представляют разность энтальпий продуктов реакции и исходных реагентов. Таким образом, понятие энтальпии широко используется в термохимии. Тепловой эффект химической реакции $Q = -\Delta H$.

Пусть химическая реакция протекает в несколько этапов. Каждый этап представляет из себя определенную химическую реакцию. Исходные реагенты процесса обозначим как A_0 . Продукты первой реакции обозначим как A_1 . Первый этап суммарного процесса состоит в превращении $A_0 \rightarrow A_1$. Продукты i -го этапа реакции обозначим A_i . Пусть общее число этапов процесса равно n . Продукты суммарного процесса обозначим как A_n . Таким образом, имеем следующую схему процесса:



Суммарный процесс состоит в превращении $A_0 \rightarrow A_n$. Пусть тепловой эффект химической реакции, протекающей на i -ом этапе, равен Q_i . Пусть тепловой эффект суммарной реакции равен Q . В силу того, что энтальпия H представляет собой термодинамический потенциал, имеем:

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i.$$

Этот закон называется законом Гесса (1840г.). Закон Гесса является основным законом термохимии.

1.10. Свободная энергия Гельмгольца

Свободной энергией Гельмгольца называется термодинамический потенциал, определяемый равенством

$$F = U - TS. \quad (1.10.1)$$

Найдем полный дифференциал функции F :

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (1.10.2)$$

Подставив сюда выражение (1.7.4) для dU , получим:

$$dF = -SdT - PdV.$$

Поэтому естественными аргументами для свободной энергии являются температура T и объем V . Из формулы (1.10.2) следует:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (1.10.3)$$

Рассмотрим обратимый изотермический процесс ($T=\text{const}$; $dT=0$). При этом, как вытекает из формулы (1.10.2),

$$dF = -PdV$$

или

$$dF = -dA.$$

Таким образом, работа совершенная системой при постоянной температуре, равна убыли свободной энергии. Поэтому свободную энергию Гельмгольца называют функцией работы.

Формула (1.10.2) отвечает обратимому процессу. Поэтому при постоянных температуре и объеме ($dT=0$; $dV=0$) из формулы (1.10.2) следует:

$$dF = 0,$$

что отвечает состоянию термодинамического равновесия при $T=\text{const}$; $V=\text{const}$. Но условие (1.10.4) есть необходимое условие экстремума функции F . Приближение к равновесию связано с увеличением энтропии и уменьшением внутренней энергии. Поэтому из формулы (1.10.1) вытекает, что условие (1.10.4) является условием минимума свободной энергии. Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия при постоянных температуре и объеме свободная энергия Гельмгольца принимает наименьшее возможное значение.

1.11. Термодинамический потенциал Гиббса

Под термодинамическим потенциалом Гиббса понимается функция

$$G = F + PV = H - TS . \quad (1.11.1)$$

Найдем полный дифференциал этой функции:

$$dG = dF + PdV + VdP.$$

Используя формулу (1.10.2), получим:

$$dG = -SdT + VdP . \quad (1.11.2)$$

Поэтому естественными аргументами для термодинамического потенциала Гиббса являются температура T и давление P . Из формулы (1.11.2) следует:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V . \quad (1.11.3)$$

Значение термодинамической функции G определяется тем, что в условиях реального термодинамического эксперимента проще всего поддерживать заданные значения температуры и давления. Для поддержания заданного значения температуры систему помещают внутри большой системы, называемой термостатом, находящейся при заданной температуре. Поддерживать заданное значение давления в системе, содержащей газовую фазу, можно, поместив эту систему в цилиндр, закрытый поршнем. Изменяя положение поршня, можно устанавливать заданное давление в системе.

Формула (1.11.2) отвечает обратимому процессу. Поэтому при постоянных давлении и температуре ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$; $dP=0$; $dT=0$) из формулы (1.11.2) следует необходимое условие термодинамического равновесия:

$$dG = 0 . \quad (1.11.4)$$

Рассуждение, аналогичное приведенному в предыдущем параграфе, приводит теперь к выводу, что состоянию термодинамического равновесия при постоянных давлении и температуре отвечает минимум функции G .

Легко установить дифференциальное соотношение между термодинамическим потенциалом G и энтальпией системы H в состоянии термодинамического равновесия. Так как

$$G = H - TS,$$
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

то

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

или

$$\frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G}{T^2} = - \frac{H}{T^2}.$$

Отсюда следует:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = - \frac{H}{T^2}. \quad (1.11.5)$$

Уравнение (1.11.5) называется уравнением Гиббса-Гельмгольца.

В заключение настоящего параграфа отметим, что, так как правая часть равенства (1.7.4) представляет собой полный дифференциал, то на основании теоремы Клеро, заключаем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \quad (1.11.6)$$

Аналогично, из формулы (1.9.2) следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S. \quad (1.11.7)$$

Из формулы (1.10.2) выводим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (1.11.8)$$

Из формулы (1.11.2) получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (1.11.9)$$

Формулы (1.11.6) – (1.11.9) называются соотношениями взаимности Максвелла. В термодинамике эти соотношения играют значительную роль.

1.12. Изменения термодинамических функций в результате процесса

Пусть система совершает обратимый процесс. Термодинамические величины, являющиеся аддитивными по отношению к объединению пространственно разделенных частей системы, будем называть экстенсивными. Примером экстенсивных величин являются объем V , масса вещества m , термодинамические потенциалы S , U , H , F и G . Термодинамические величины, одинаковые для всех частей системы при любых пространственных разбиениях, называются интенсивными. Примерами интенсивных величин

являются давление P и температура T в состоянии термодинамического равновесия. Пусть в начале процесса экстенсивная термодинамическая величина имела значение, помеченное одним штрихом, а в конце процесса – помеченное двумя штрихами. Рассмотрим разности: $\Delta V = V'' - V'$; $\Delta S = S'' - S'$; $\Delta U = U'' - U'$; $\Delta H = H'' - H'$; $\Delta F = F'' - F'$ и $\Delta G = G'' - G'$. Эти разности называются изменениями соответствующих величин в рассматриваемом процессе. Если речь идет об изменении величины, являющейся термодинамической функцией, то это изменение называется относительной термодинамической функцией или термодинамической функцией процесса. Например, ΔH часто называют энтальпией процесса, а ΔF – свободной энергией процесса. Если процессом является химическая реакция, то ΔH называется энтальпией реакции. Если процессом является процесс растворения, то ΔH называется энтальпией растворения. Отметим, что если термодинамические функции U , H , F и G определены с точностью до постоянного слагаемого, определяемого выбором начала отсчета потенциальной энергии, то относительные термодинамические функции ΔU , ΔH , ΔF и ΔG определены однозначно. Основные свойства термодинамических функций, описанные в предыдущих параграфах, легко переносятся на относительные термодинамические функции. Например, из уравнения Гиббса-Гельмгольца (1.11.5) следует:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}, \quad (1.12.1)$$

где ΔH – энтальпия химической реакции, равная разности энтальпий продуктов реакции и исходных реагентов; ΔG – разность значений термодинамического потенциала Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов.

Можно также рассматривать изменение теплоемкости при обратимом процессе: $\Delta C_V = C_V'' - C_V'$; $\Delta C_P = C_P'' - C_P'$.

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V; \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P.$$

1.13. Переход к интенсивным термодинамическим величинам в случае однокомпонентной и однофазной системы

Количество вещества в системе очевидным образом влияет на экстенсивные термодинамические величины. Поэтому переход к интенсивным термодинамическим величинам представляет удобства. Проще всего такой переход осуществить в однокомпонентной и однофазной системе. Пусть N – число молей вещества в такой системе. Поделив экстенсивную величину на N , получим соответствующую интенсивную величину. Эти интенсивные величины будем называть мольными величинами и обозначать нижним индексом m . Так имеем мольный объем, энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, свободную энергию Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса, обозначаемые соответственно V_m , S_m , U_m , H_m , F_m и G_m . Здесь $V_m = V/N$. Аналогичные соотношения имеем для остальных упомянутых

величин. Для мольных величин мы имеем те же соотношения, что и для соответствующих экстенсивных величин:

$$\begin{aligned}H_m &= U_m + PV_m; \\F_m &= U_m - TS_m; \\G_m &= H_m - TS_m; \\dU_m &= TdS_m - PdV_m; \\dH_m &= TdS_m + V_mdP; \\dF_m &= -S_mdT - PdV_m; \\dG_m &= -S_mdT + V_mdP;\end{aligned}\tag{1.13.1}$$

Таким образом, для однокомпонентных и однофазных систем интенсивные термодинамические величины могут быть определены как функции других интенсивных величин. В однокомпонентной и однофазной системе величина G_m называется химическим потенциалом и обычно обозначается буквой μ : $\mu = G/N$. Для всех пространственных макроскопических частей

однокомпонентной и однофазной системы любая интенсивная термодинамическая величина в состоянии термодинамического равновесия имеет одинаковое значение. В этом, в сущности, и состоит определение макроскопической однородности однокомпонентной системы в состоянии термодинамического равновесия.

1.14. Многофазная однокомпонентная система в состоянии термодинамического равновесия

Понятие химического потенциала имеет очень большое значение в химической термодинамике. По определению, в однокомпонентной и однофазной системе

$$\mu = H_m - TS_m$$

Из формулы (1.13.1) следует

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP. \quad (1.14.1)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца (1.11.5) получаем:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_P = - \frac{H_m}{T^2}.$$

С помощью понятия химического потенциала легко сформулировать условие термодинамического равновесия в многофазной однокомпонентной системе при постоянной температуре T и постоянном давлении P . Рассмотрим двухфазную систему. В первой фазе значение химического потенциала μ' , а число молей вещества N' . Во второй фазе соответствующие величины составляют μ'' и N'' . Значения термодинамического потенциала Гиббса первой и второй фазы равны $N'\mu'$ и $N''\mu''$ соответственно. Пусть моль вещества из первой фазы обратимо переходит во вторую фазу. При этом термодинамический потенциал Гиббса первой фазы уменьшается на величину μ' , а второй фазы увеличивается на μ'' . Изменение термодинамического потенциала Гиббса в этом процессе составляет

$$\mu'' - \mu' \equiv \Delta\mu.$$

В термодинамическом пределе при $N' + N'' \rightarrow \infty$ можно рассматривать $\Delta\mu$ как dG . Условие термодинамического равновесия при $T=\text{const}$, $P=\text{const}$ записывается как $dG=0$. Поэтому $\Delta\mu=0$ и $\mu'' = \mu'$. Таким образом, условие термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении состоит в равенстве химических потенциалов вещества в различных фазах. Очевидно, что этот вывод можно перенести без всякого изменения и на многофазную систему.

Понятие химического потенциала можно ввести и несколько иначе. Пусть μ -энергия, вносимая в систему при добавлении моля вещества без совершения работы. Тогда для термодинамических потенциалов U , H , F , и G добавляется третий аргумент N . Таким образом, $U = U(S, V, N)$; $H = H(S, P,$

N); $F = F(T, V, N)$ и $G = G(T, P, N)$. Химический потенциал вещества в системе определим равенством:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}.$$

Отсюда следует:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (1.14.2)$$

Так как U входит в качестве отдельного слагаемого в определения термодинамических функций H , F и G , то можно написать:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN; \quad (1.14.3)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN; \quad (1.14.4)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (1.14.5)$$

Отсюда:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (1.14.6)$$

При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

$$dG = \mu dN.$$

Так как для однофазной системы химический потенциал μ не зависит от N , то $G = \mu N$, что соответствует данному выше определению $\mu = G/N$.

1.15. Соответствие между эмпирическим и термодинамическим понятиями температуры

В параграфе 1.2 на основании закона Клапейрона было введено эмпирическое понятие температуры. В параграфе 1.5 было введено термодинамическое понятие температуры как величины, обратной интегрирующему множителю при выражении для малого количества теплоты δQ , переданного системе. Далее всюду в настоящем пособии мы пользовались термодинамической температурой T . Возникает вопрос о соответствии этих двух понятий температуры. Для доказательства соответствия достаточно вывести уравнение Клапейрона для идеального газа, используя выводы термодинамической теории, основанной на термодинамическом понятии температуры. При этом будем исходить из экспериментального факта, что теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме $C_{v,m}$ не зависит от объема газа V_m , входящегося на моль, и от давления P . Будем предполагать, что термодинамическая вероятность, отвечающая молекуле идеального газа в объеме V_m ,

пропорциональна величине V_m . Тогда термодинамическая вероятность $\Delta\Gamma$, отвечающая молю идеального газа, согласно принципу умножения комбинаторики, будет пропорциональна $V_m^{N_A}$, а коэффициент пропорциональности также не зависит от V_m и P . Внутренняя энергия идеального газа

$$U_m = \int C_{v,m}(T) dT + \text{const}.$$

При этом энтропия

$$S_m = k_B \ln V_m^{N_A} + \text{const}(T).$$

Следовательно, свободная энергия моля идеального газа F_m , согласно формуле

$$F_m = U_m - TS_m,$$

будет равна

$$F_m = -k_B N_A T \ln V_m + \text{const}(T)$$

или

$$F_m = -RT \ln V_m + \text{const}(T). \quad (1.15.1)$$

Но давление P , согласно формуле (1.10.3), можно вычислить как производную:

$$P = - \left(\frac{\partial F_m}{\partial V_m} \right)_T. \quad (1.15.2)$$

Из формул (1.15.1) и (1.15.2) получаем:

$$P = \frac{RT}{V_m}, \quad (1.15.3)$$

что равносильно уравнению Клапейрона. Таким образом, доказано, что эмпирическая температура T в уравнении Клапейрона и термодинамическая температура физически представляют из себя тождественные понятия.

1.16. Химический потенциал идеального газа

Из выражения (1.14.1) следует:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m.$$

Отсюда

$$\mu = \int V_m dP + \text{const}(T).$$

Из уравнения Клапейрона имеем:

$$V_m = \frac{RT}{P}.$$

Представим это выражение в интеграл:

$$\mu = RT \int \frac{dP}{P} + \text{const}(T)$$

или

$$\mu = RT \ln P + \text{const}(T).$$

Обозначим:

$$\text{const}(T) = \mu^0(T).$$

Величина $\mu^0(T)$ называется химическим потенциалом газа в стандартном состоянии или стандартным значением химического потенциала. В итоге,

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P, \quad (1.16.1)$$

где $\mu^0(T)$ – значение химического потенциала при $P=1$ в выбранной системе единиц. Таким образом, за стандартное состояние газа принимается идеальный газ под давлением $P=1$.

1.17. Химический потенциал неидеального газа

При больших давлениях P объемная концентрация идеального газа становится достаточно большой и начинает проявляться взаимодействие между молекулами. При этом наблюдаются отклонения от закона Клапейрона. Вместо закона Клапейрона для описания эффекта сжимаемости неидеального газа можно использовать вириальное разложение:

$$\frac{P}{RT} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{V_m^k}, \quad (1.17.1)$$

где коэффициенты B_k являются функциями температуры ($B_k=B_k(T)$) и называются вириальными коэффициентами. Очевидно, если произвести усечение ряда (1.17.1) с удержанием лишь члена, линейного по $1/V_m$, то должно получиться уравнение Клапейрона. Коэффициент B_k называется k -м вириальным коэффициентом. Очевидно, что $B_1=1$ для всех газов. Функции $B_k(T)$ определяются природой газа, то есть межмолекулярным взаимодействием. Для различных газов функции $B_k(T)$ различны. Универсальны лишь закон Клапейрона и значение первого вириального коэффициента. Очевидно, что ра-

диус сходимости вириального разложения в общем случае может быть ограничен. Вириальное разложение было предложено Камерлинг-Оннесом в 1901 году.

Так как выражение для химического потенциала идеального газа следует из уравнения Клапейрона, то при больших давлениях P это выражение перестает быть справедливым. Чтобы сохранить форму выражения (1.16.1), Льюис (1901г.) предложил функцию, называемую фугитивностью (летучестью). Эту функцию обозначают буквой f . При замене давления P в формуле (1.16.1) фугитивностью f справедливость равенства восстанавливается:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f . \quad (1.17.2)$$

Таким образом, фугитивность есть ничто иное как

$$f = \exp\left(\frac{\mu - \mu^0(T)}{RT}\right) . \quad (1.17.3)$$

Можно считать фугитивность безразмерной величиной, значение которой привязано к выбору единицы давления, так как $\mu^0(T)$ есть значение химического потенциала при $P=1$ (в выбранных единицах давления).

Выразим величину фугитивности через вириальные коэффициенты. Перепишем вириальное разложение (1.17.1) в форме:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots , \quad (1.17.4)$$

где B и C – второй и третий вириальный коэффициенты соответственно. Правая часть равенства (1.17.4) есть ряд по отрицательным степеням мольного объема V_m .

Параллельно рассмотрим разложение той же самой величины в ряд по степеням давления P :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (1.17.5)$$

Легко выразить фугитивность f через коэффициенты разложения (1.17.5). Так как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m ,$$

то при $T=\text{const}$

$$\mu = \int V_m dP$$

или

$$\mu = RT \int \left(\frac{1}{P} + B' + C'P + \dots \right) dP.$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{\mu}{RT} = \ln P + B'P + \frac{1}{2} C'P^2 + \dots + \text{const}(T).$$

Отсюда следует:

$$\exp\left(\frac{\mu}{RT}\right) = P \exp\left(B'P + \frac{1}{2} C'P^2 + \dots\right) \times \text{const}(T). \quad (1.17.6)$$

Сравнивая выражения (1.17.3) и (1.17.6), получаем:

$$f = P \exp\left(B'P + \frac{1}{2} C'P^2 + \dots\right). \quad (1.17.7)$$

Если в показателе ограничиться квадратичным приближением по давлению, имеем:

$$f \approx P \exp\left(B'P + \frac{1}{2} C'P^2\right). \quad (1.17.8)$$

Остается выразить коэффициенты B' и C' через вириальные коэффициенты B и C .

Произведем усечение разложений (1.17.4) и (1.17.5) с удержанием лишь свободных и линейных членов. Получим:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}; \quad (1.17.9)$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P. \quad (1.17.10)$$

Приравняв правые части полученных равенств, находим

$$\frac{B}{V_m} = B'P$$

или

$$B = B'PV_m.$$

В нулевом приближении, согласно закону Клапейрона,

$$PV_m = RT.$$

Таким образом, имеем уравнение:

$$B = B'RT. \quad (1.17.11)$$

Далее, в разложениях (1.17.4) и (1.17.5) учтем также квадратичные члены:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2};$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2.$$

Отсюда следует:

$$\frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} = B'P + C'P^2.$$

С учетом уравнения (1.17.11) запишем:

$$\frac{B'RT}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} = B'P + C'P^2. \quad (1.17.12)$$

Первые члены в обеих частях равенства (1.17.12) в приближении уравнения Клапейрона будут равны. Поэтому

$$C = C'(PV_m)^2.$$

Из равенства (1.17.12) следует

$$C = V_m^2 \left(B'P + C'P^2 - \frac{B'RT}{V_m} \right)$$

или

$$C = B'V_m(PV_m - RT) + C'(PV_m)^2,$$

или

$$C = B' \frac{V_m}{RT} \left(\frac{PV_m}{RT} - 1 \right) (RT)^2 + C'(RT)^2. \quad (1.17.13)$$

Последний член в формуле (1.17.13) также записан в приближении уравнения Клапейрона. Таким образом,

$$C = (RT)^2 \left[C' + B' \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) \right].$$

Множитель V_m/RT в первом члене равенства (1.17.13) также записан как $1/P$, то есть согласно уравнению Клапейрона. До сих пор всюду применялось приближение идеального газа. Но теперь применим приближение более высокого порядка, а именно, приближение (1.17.10). Получим:

$$C = (RT)^2 \left[C' + B' \left(\frac{1 + B'P}{P} - \frac{1}{P} \right) \right].$$

В итоге имеем:

$$C = [C' + (B')^2](RT)^2. \quad (1.17.14)$$

По известным значениям вириальных коэффициентов B и C , решая уравнения (1.17.11) и (1.17.14), находим коэффициенты B' и C' . Затем, используя формулу (1.17.8), находим зависимость фугитивности газа от давления.

Примером может служить молекулярный азот. При температуре $T=1273\text{K}$ второй вириальный коэффициент азота $B=30,85\text{ см}^3/\text{моль}$, третий вириальный коэффициент $C=1115\text{ см}^6/\text{моль}^2$. Отсюда, согласно уравнениям (1.17.11) и (1.17.14), $B'=2,915 \times 10^{-3}\text{ МПа}^{-1}$ и $C'=1,457 \times 10^{-6}\text{ МПа}^{-2}$. Таким образом, при давлении азота $P_{N_2}=220\text{ МПа}$ фугитивность азота $f_{N_2}=432,7$ (МПа).

1.18. Упругость пара однокомпонентной конденсированной фазы

Под конденсированными фазами будем понимать твердое тело и жидкость. Рассмотрим термодинамическое равновесие в однокомпонентной двухфазной системе между конденсированной и газовой фазами. Для определенности конденсированную фазу будем считать жидкостью. Газ будем считать идеальным. Химические потенциалы вещества в жидкой и газовой фазах обозначим как μ_l и μ_g соответственно. Для химического потенциала μ_g в соответствии с формулой (1.16.1) имеем выражение:

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln P,$$

где P – давление пара над жидкостью в состоянии термодинамического равновесия, называемое также упругостью пара жидкости. Здесь μ_g^0 – химический потенциал газа в стандартном состоянии ($P=1$). Пусть величина P относительно невелика, то есть такова, что не может существенно влиять на химический потенциал жидкости ($PV_l \ll RT$, где V_l – мольный объем жидкости). Тогда

$$\mu_l = \mu_l^0(T),$$

где $\mu_l^0(T)$ – функция температуры, определяемая природой жидкости. В состоянии термодинамического равновесия $\mu_g = \mu_l$. Отсюда следует:

$$\mu_g^0 + RT \ln P = \mu_l^0$$

или

$$P = \exp\left(-\frac{\mu_g^0 - \mu_l^0}{RT}\right).$$

Обозначим:

$$\mu_g^0 - \mu_l^0 = \Delta\mu^0(T),$$

где $\Delta\mu^0(T)$ – стандартное значение изменения химического потенциала вещества в процессе испарения. В итоге имеем:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right). \quad (1.18.1)$$

Но

$$\Delta\mu^0(T) = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0,$$

где ΔH_m^0 – стандартное изменение энтальпии моля вещества в процессе испарения (стандартная энтальпия испарения), ΔS_m^0 – аналогичная величина для энтропии. Обозначим $\Delta H_m^0 = \lambda$. Величина λ называется мольной теплотой испарения.

Будем считать, что величины λ и ΔS_m^0 не зависят от температуры. Тогда

$$\Delta\mu^0 = \lambda + T \times \text{const} . \quad (1.18.2)$$

Подставив выражение (1.18.2) в (1.18.1), получим:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right) . \quad (1.18.3)$$

Постоянная P_0 имеет смысл упругости пара при $T \rightarrow \infty$.

1.19. Фазовые превращения в однокомпонентной системе

Разным фазам отвечают различные состояния вещества. Переход вещества из одного фазового состояния в другое называется фазовым превращением или фазовым переходом. Фазовым переходом является рассмотренный в предыдущем параграфе процесс перехода вещества из жидкой фазы в газовую фазу, называемый испарением. Другим примером фазового перехода служит процесс перехода вещества из кристаллической фазы в газовую, называемый возгонкой. Третьим примером фазового превращения будет процесс плавления.

Фазовыми превращениями также являются превращения одной кристаллической фазы в другую, называемые полиморфными превращениями. В качестве примера можно рассмотреть превращение железа с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) в железо с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК). Другими словами, это называется превращением аустенита в феррит. В металловедении аустенит назы-

вается γ -фазой, а феррит носит название α -фазы. Описанное превращение кратко называют $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением.

Рассмотрим подробнее условия, при которых две фазы однокомпонентной системы находятся в состоянии термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении ($T = \text{const}$; $P = \text{const}$). Термодинамические свойства вещества, отнесенные к одному молю, в первой фазе будем обозначать одним штрихом, а во второй фазе – двумя штрихами. Например, μ', H'_m, S'_m, V'_m и $\mu'', H''_m, S''_m, V''_m$. Обозначим:

$$\begin{aligned}\Delta\mu &= \mu'' - \mu'; \\ \Delta H_m &= H''_m - H'_m; \\ \Delta S_m &= S''_m - S'_m; \\ \Delta V_m &= V''_m - V'_m.\end{aligned}$$

ΔH_m и ΔS_m называют энтальпией и энтропией фазового превращения соответственно, ΔV_m – изменение объема при фазовом превращении.

Так как в состоянии термодинамического равновесия $\mu'' = \mu'$, то изменение химического потенциала вещества $\Delta\mu$ при переходе вещества из одной фазы в другую равно нулю. ($\Delta\mu = 0$). Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия

$$\Delta H_m - T \Delta S_m = 0. \quad (1.19.1)$$

Пусть $\Delta H_m \neq 0$ и $\Delta S_m \neq 0$. Такие фазовые переходы называются фазовыми переходами первого рода. Из уравнения (1.19.1) следует, что равновесная температура фазового перехода первого рода T при определенном давлении P в системе может быть вычислена по формуле:

$$T = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}.$$

Интерес представляет вопрос, как температура фазового перехода связана с давлением P . Учтем, что

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} \right)_P = -\Delta S_m; \quad \left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial P} \right)_T = \Delta V_m. \quad (1.19.2)$$

Пусть функция $y(x)$ задана неявно уравнением

$$\varphi(x, y) = 0.$$

Как известно из математического анализа, производная

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}.$$

Зависимость температуры фазового перехода от давления задана неявно уравнением:

$$\Delta\mu(T, P) = 0.$$

Отсюда следует:

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial P}\right)_T},$$

то есть

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}.$$

Но из уравнения (1.19.2) имеем:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}.$$

Из двух последних равенств получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}.$$

Пусть $\Delta H_m = \lambda$, где λ -теплота фазового перехода. В итоге получаем уравнение, которое называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \Delta V_m}. \quad (1.19.3)$$

Первым это уравнение получил Клапейрон (1834г.). Для науки это уравнение открыто Клаузиусом почти два десятилетия спустя.

Рассмотрим декартову прямоугольную систему координат на плоскости. По оси абсцисс будем откладывать величину температуры T , а по оси ординат – величину давления P . Эту систему координат назовем Т-Р-диаграммой. Нанесем на Т-Р-диаграмму линию зависимости температуры определенного фазового перехода T от давления P в системе. Эта линия называется линией двухфазного равновесия. Уравнение (1.19.3) представляет собой дифференциальное уравнение этой линии в случае фазового перехода первого рода. Если знаки величин λ и ΔV_m одинаковы, то температура фазового перехода повышается с увеличением давления. Так температура кипения

ния воды увеличивается с повышением давления. Если знаки величин λ и ΔV_m противоположны, то температура фазового превращения уменьшается с увеличением давления. Для плавления льда теплота плавления λ положительна, но изменение объема при плавлении ΔV_m отрицательно, так как лед легче воды. Поэтому температура плавления льда уменьшается с повышением давления.

Можно нанести на Т-Р-диаграмму линии всевозможных двухфазных равновесий, которые могут существовать в однокомпонентной системе. Такая диаграмма называется фазовой диаграммой или диаграммой состояний. В точках диаграммы, не лежащих на линии двухфазного равновесия в состоянии термодинамического равновесия, может существовать лишь одна какая-то фаза. В точках, где две линии двухфазного равновесия пересекаются, в равновесии могут существовать три различные фазы. Это точки трехфазного равновесия или тройные точки. Тройная точка для воды приходится на температуру 0,0076 °C и давление 0,61 кПа.

В природе также существуют фазовые переходы второго рода, при которых величины H , S и V меняются при температуре фазового превращения непрерывно, но скачком меняется теплоемкость. К фазовым переходам второго рода чаще всего относятся переходы сплавов из неупорядоченного состояния в упорядоченное или переходы из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Во всех случаях при этом имеет место упорядочение либо атомное, либо спиновое. Но существуют также фазовые превращения типа упорядочения, которые совершаются по типу фазовых первого рода. Примером могут служить упорядочения в твердых растворах внедрения. В этих растворах атомы одного компонента занимают узлы кристаллической решетки, а атомы другого компонента – междоузлия определенного типа. Пространственная решетка, образованная этими междоузлиями, состоит из нескольких одинаковых подрешеток. В неупорядоченном состоянии числа заполнения междоузлий во всех подрешетках одинаковы. В упорядоченном состоянии эта симметрия в заполнении подрешеток исчезает. Тогда говорят об упорядочении атомов компонента внедрения на междоузлиях. В точке фазового перехода при этом происходит спонтанное нарушение симметрии. Примером такого упорядочения является метастабильная фаза в системе Fe-C, называемая мартенситом. Мартенсит образуется при закалке высокоуглеродистого аустенита. Наличие мартенсита придает высокую прочность закаленной стали.

2. Основы термодинамической теории растворов

2.1. Способы выражения концентрации компонентов раствора

В настоящей главе переходим к рассмотрению многокомпонентных систем. В первую очередь нас будут интересовать однофазные многокомпонентные системы переменного состава, называемые растворами. Дополнительным аргументом для термодинамических функций раствора является его состав, определяемый концентрациями компонентов. Основным способом выражения концентраций в термодинамике растворов неэлектролитов являются молярные доли c_i , как это было объяснено во введении. Однако в термодинамике растворов электролитов и в ряде специальных областей, таких, например, как металлургия, производство полупроводниковых материалов, медицина, виноделие, применяются и другие способы выражения концентрации. Упомянем вкратце некоторые из этих способов.

Рассмотрим растворы, в которых концентрация одного компонента значительно преобладает над концентрациями других компонентов. Этот компонент называется растворителем. Молярная доля растворителя в растворе часто обозначается как c_1 . Остальные компоненты называются примесями. Молярная доля i -й примеси обозначается как c_i . Если все $c_i \ll c_1$ и сумма c_i по всем примесям

$$\sum_i c_i \ll c_1,$$

то такой раствор называется разбавленным или слабым. При производстве полупроводников используются материалы, в которых концентрации примесей очень малы. Для этих концентраций используют единицы измерения, называемые ppm (parts per million). Концентрация в единицах ppm в миллион раз превышает концентрацию, выраженную в молярных долях.

В аналитической химии, в медицине, а также в термодинамике растворов электролитов часто используют объемные концентрации. Молярной концентрацией i -го компонента раствора называется отношение N_i/V , где N_i — число молей i -го компонента в растворе, V — объем раствора, выраженный в литрах. Молярная концентрация также называется молярностью. Кроме молярностей, иногда применяют выражение концентрации, представляющее отношение числа грамм-эквивалентов вещества к объему раствора, выраженному в литрах. Этот способ выражения концентрации называется нормальностью. Для водных растворов используются молярные

концентрации, равные N_i/m , где, m -масса растворителя, выраженная в килограммах.

Широко применяются также процентные концентрации. В металлургии и физике металлов применяются атомные проценты (ат. %). Концентрация компонента сплава в атомных процентах равна мольной доле компонента, умноженной на 100% ($c_i \times 100\%$). В металлургии употребляются массовые проценты. Пусть масса сплава равна m . Масса i -го компонента сплава равна m_i . Тогда массовый процент компонента i в сплаве, обозначаемый [%i], определяется формулой:

$$[\%i] = \frac{m_i}{m} \times 100\%.$$

В некоторых отраслях промышленности применяются объемные проценты.

Пусть в разбавленном растворе концентрация растворителя c_1 стремится к единице ($c_1 \rightarrow 1$). Такие растворы называются бесконечно разбавленными. В бесконечно разбавленном растворе величины концентраций примеси, выраженные любым способом, пропорциональны друг другу.

2.2. Парциальные мольные величины

Пусть раствор содержит n компонентов. Число молей i -го компонента в растворе равно N_i , где $i=1,2,3,\dots,n$. Величины N_i в растворе будем считать переменными. Рассмотрим какую-либо экстенсивную термодинамическую величину, например, термодинамический потенциал Гиббса раствора G . Величину G будем рассматривать как функцию переменных $T, P, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_n$. Парциальной мольной величиной i -го компонента в растворе, соответствующей термодинамической функции G , назовем величину

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n}$$

Аналогично определяется парциальный объем $\bar{V}_i$, парциальная внутренняя энергия $\bar{U}_i$, парциальная энтропия $\bar{S}_i$, парциальная энтальпия $\bar{H}_i$, парциальная свободная энергия Гельмгольца $\bar{F}_i$ i -го компонента:

$$\bar{V}_i = \frac{\partial V}{\partial N_i}; \bar{U}_i = \frac{\partial U}{\partial N_i}; \bar{S}_i = \frac{\partial S}{\partial N_i}; \bar{H}_i = \frac{\partial H}{\partial N_i}; \bar{F}_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}.$$

Для простоты в последних формулах не указано, значения каких переменных при дифференцировании принимаются фиксированными. Это очевидно и без указания. Парциальные мольные величины представляют

собой интенсивные величины, не зависящие от общего количества вещества, то есть от суммарного числа молей компонентов N :

$$N = \sum_{i=1}^n N_i.$$

Парциальное значение термодинамического потенциала Гиббса $\bar{G}_i$ называется химическим потенциалом μ_i i -го компонента ($\mu_i \equiv \bar{G}_i$). Понятие мольных величин для однокомпонентных систем является частным случаем понятия парциальных мольных величин. Парциальные мольные величины можно рассматривать как функции основных термодинамических переменных и концентраций. Если концентрации выражены в мольных долях, то сумма концентраций компонентов раствора равна единице:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1.$$

Поэтому среди аргументов парциальных мольных величин следует указать лишь концентрации $(n-1)$ компонентов. Так, например,

$$\mu_i = \mu_i(T, P, c_2, c_3, \dots, c_n).$$

Термодинамические величины по отношению к соответствующим парциальным величинам называются интегральными величинами. Соотношения, полученные выше для интегральных термодинамических величин, очевидно, применимы и к соответствующим парциальным величинам. Так, например, из уравнения Гиббса-Гельмгольца вытекает:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right)_p = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}. \quad (2.2.1)$$

Величина химического потенциала μ_i может рассматриваться как энергия, вносимая в систему при добавлении моля i -го компонента без совершения работы. Отсюда следует, что выражения (1.14.2)-(1.14.5) для однокомпонентной системы можно обобщить на случай многокомпонентной системы:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i; \quad (2.2.2)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i; \quad (2.2.3)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i; \quad (2.2.4)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (2.2.5)$$

Таким образом,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P}. \quad (2.2.6)$$

В формулах (2.2.6) для простоты среди переменных, значения которых следует фиксировать при нахождении частных производных, опущены количества компонентов N_j при $j \neq i$.

Изменения парциальных мольных величин в каких-то процессах, например, при переходе вещества из одной фазы в другую, обозначим $\overline{\Delta V}_i$, $\overline{\Delta S}_i$, $\overline{\Delta U}_i$, $\overline{\Delta H}_i$, $\overline{\Delta F}_i$, и $\Delta \mu_i$. Условие термодинамического равновесия двух фаз многокомпонентной системы при постоянных температуре T и давлении P можно записать, обобщив результат параграфа 1.14: $\Delta \mu_i = 0$ для всех компонентов i . Таким образом, при наличии нескольких фаз в многокомпонентной системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, химический потенциал μ_i любого компонента i во всех фазах имеет одно и то же значение.

Рассмотрим раствор при постоянных температуре T и давлении P . Из выражения (2.2.5) следует:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (2.2.7)$$

Так как правая часть этого равенства представляет собой полный дифференциал, то можно проинтегрировать этот дифференциал по любой кривой в пространстве переменных N_i , в том числе по прямой, отвечающей постоянному составу, когда $c_i = \text{const}$ для любого i . На этой прямой, очевидно, $\mu_i = \text{const}$. После интегрирования получим:

$$G = \mu_i N_i. \quad (2.2.8)$$

Продифференцировав выражение (2.2.8), имеем:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i. \quad (2.2.9)$$

Вычтем из равенства (2.2.9) равенство (2.2.7). Тогда приходим к уравнению:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0 ,$$

поделив которое на общее число молей N раствора, получим уравнение:

$$\sum_{i=1}^n c_i d\mu_i = 0 . \quad (2.2.10)$$

Уравнение (2.2.10) называется уравнением Гиббса-Дюгема. Это уравнение впервые предложено Гиббсом в 1876 году. Приложения уравнения рассмотрены Дюгемом.

Проиллюстрируем возможность применения уравнения Гиббса-Дюгема на примере бинарного раствора. Из уравнения (2.2.10) для бинарного раствора следует:

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0 ,$$

то есть

$$d\mu_2 = -\frac{c_1}{c_2} d\mu_1$$

или

$$d\mu_2(c_2) = -\frac{1-c_2}{c_2} d\mu_1(c_2) .$$

После интегрирования получаем:

$$\mu_2(c_2) = -\int \frac{1-c_2}{c_2} d\mu_1(c_2) . \quad (2.2.11)$$

Таким образом, в бинарном растворе, зная концентрационную зависимость химического потенциала одного компонента, можно найти химический потенциал другого компонента.

2.3. Правило фаз Гиббса

Пусть число компонентов в системе составляет K, а число фаз составляет Ф. Числом термодинамических степеней свободы С называется число переменных из Т, Р и концентраций $c_2, c_3, \dots, c_K$ в каждой из фаз, которые можно произвольно изменить, не изменяя числа фаз Ф в состоянии термодинамического равновесия. Чтобы найти число С, следует учесть, что состав каждой фазы определяется K-1 концентрацией, а состав Ф фаз определяется Ф(K-1) концентрационными переменными. Но концентрации в различных фазах связаны условием равенства химических потенциалов компонентов.

Записав условие равенства химического потенциала какого-то компонента в каждой фазе значению химического потенциала этого компонента в первой фазе, получим $\Phi - 1$ уравнений. Если сделать это для каждого компонента, то число уравнений будет $K(\Phi - 1)$. Учёт термодинамических переменных T и P увеличивает число степеней свободы на 2. В итоге имеем:

$$C = \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) + 2.$$

или

$$C = K - \Phi + 2. \quad (2.3.1)$$

Равенство (2.3.1) выражает правило фаз Гиббса. Правило фаз установлено Гиббсом в 1875 году.

Рассмотрим приложение правила фаз Гиббса к однокомпонентной системе ($K=1$). В этом случае правило фаз даёт:

$$C = 3 - \Phi.$$

Поэтому в однокомпонентной системе в состоянии термодинамического равновесия может находиться не более трёх фаз. В точке пересечения линий двухфазного равновесия, то есть в тройной точке, $\Phi=3$. Поэтому в этой точке число термодинамических степеней системы $C=0$. Такое равновесие называется нонвариантным. На линии двухфазного равновесия, за исключением тройной точки, $\Phi=2$. Поэтому число степеней свободы $C=1$. Действительно, параметрические уравнения линии на плоскости переменных (x, y) записываются как

$$\begin{cases} x = \varphi(t) \\ y = \chi(t), \end{cases}$$

где положение точки на линии определяется значением единственного текущего параметра t . В точке, не лежащей на линии двухфазного равновесия, число фаз $\Phi=1$. Поэтому в этой точке число степеней свободы $C=2$. В окрестности этой точки можно изменять температуру T и давление P и при этом оставаться в однофазной области.

Пример фазовой диаграммы однокомпонентной системы показан на рис.1. На рис.1 область S отвечает существованию кристаллической фазы в состоянии термодинамического равновесия, область L - существованию жидкой фазы, область G - существованию газовой фазы. Линия AB показывает зависимость температуры кипения от давления,

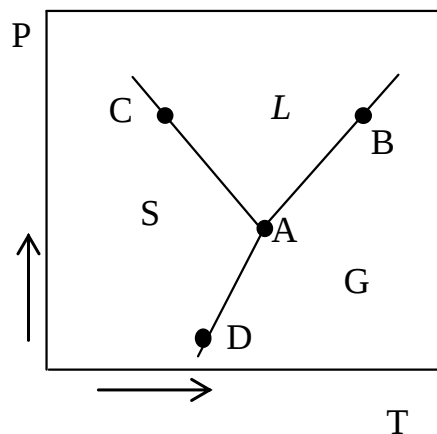


Рис. 1

линия AC-зависимость температуры плавления от давления, линия AD - зависимость температуры возгонки от давления. Точка A - тройная точка. Она отвечает невариантному равновесию кристаллической, жидкой и газовой фаз.

2.4. Фазовые диаграммы бинарных систем

Рассмотрим термодинамические равновесия в бинарной системе A- B ($K=2$). Из правила фаз в этом случае следует:

$$C=4-F.$$

Но фазовые диаграммы, отражающие равновесие фаз в бинарных системах, строятся для фиксированного значения давления P , чаще всего практически для $P=0$. При построении таких диаграмм одна степень свободы исключается. Поэтому для анализа фазовых диаграмм бинарных систем исходят из формулы:

$$C=3-F.$$

Идея, заложенная в основе фазовых диаграмм бинарных систем, предложена Гей- Люссаком .

Рассмотрим декартову прямоугольную систему координат, по оси абсцисс которой откладывается концентрация компонента B, а по оси ординат - температура T . Эта система координат называется с-Т-диаграммой. Точки на диаграмме с координатами (c_B, T) , отражающие состав системы и температуру, называются фигуративными точками. На оси абсцисс откладываются концентрации c_B , принадлежащие отрезку $0 \leq c_B \leq 1$. Ось абсцисс на диаграмме называется также осью концентраций, а ось ординат - осью температур. Точка $c_B=0$ на оси концентраций отвечает чистому компоненту A, а точка $c_B=1$ - чистому компоненту B.

Рассмотрим определённое двухфазное равновесие в системе A- B при $P=\text{const}$. Пусть концентрации c_B в системе отвечает температура фазового равновесия T . Таким образом, получаем фигуративную точку с координатами (c_B, T) , отвечающую рассматриваемому двухфазному равновесию. Совокупность таких точек составляет линию двухфазного равновесия. Для каждого двухфазного равновесия в системе нанесем линию равновесия. Полученное построение называется фазовой диаграммой бинарной системы.

Простейший пример такой диаграммы представлен на рис. 2. Это фазовая диаграмма бинарной системы A - B при полном отсутствии взаимной растворимости компонентов A и B в кристаллическом состоянии. Точка C на рис. 2 отвечает температуре плавления чистого компонента A, точка

D - температуре плавления чистого компонента В. При охлаждении сплава в точке С происходит фазовое превращение $A_l \rightarrow A_s$, где A_l – чистый жидкий компонент А, A_s – чистый кристаллический компонент А. Аналогичное превращение происходит в точке D: $B_l \rightarrow B_s$. Линия CE отвечает растворимости кристаллического компонента А в жидком растворе L системы А-В. На линии CE при охлаждении начинается выделение кристаллов компонента А из жидкости L. При этом в жидкости увеличивается концентрация компонента В. Происходит превращение $L \rightarrow A_s + L'$, где L' – жидкость с более низкой концентрацией компонента А, чем концентрация c_A в жидкости L. Таким образом, при температуре, отвечающей точке на линии CE, жидкость L с концентрацией c_B компонента В начинает кристаллизироваться. Линия CE называется линией ликвидуса. Другая линия ликвидуса в системе А-В – линия DE. На ней происходит превращение $L \rightarrow B_s + L''$, где L'' – жидкий раствор с более низкой концентрацией компонента В, чем в жидкости L.

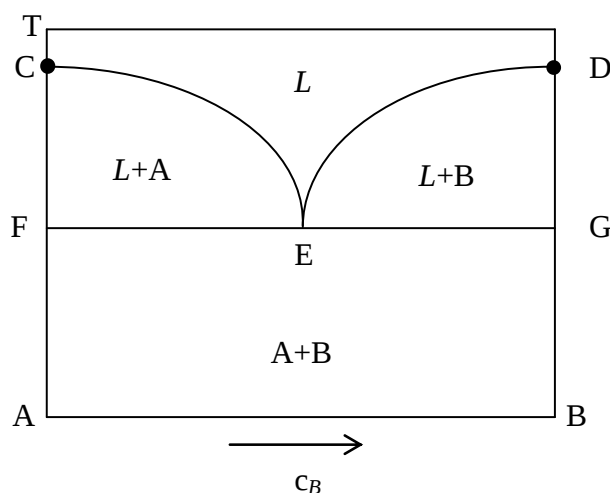


Рис. 2

Точка E отвечает трёхфазному равновесию кристаллических компонентов А и В и жидкой фазы L строго определённого состава. В точке E при охлаждении происходит фазовое превращение $L \rightarrow A_s + B_s$. Это превращение называется эвтектическим. Оно происходит без изменения состава жидкости. Состав жидкости в точке E называется эвтектическим, а сама жидкость – жидкой эвтектикой. Температура, соответствующая точке E, называется эвтектической температурой. Механическая смесь кристаллов А и В эвтектического состава также называется эвтектикой. Эвтектика является структурной составляющей системы при температуре ниже эвтектической. Эвтектика состоит из двух фаз.

В области L любой фигуративной точке отвечает жидкий раствор компонентов A и B . Внутри криволинейного треугольника CEF каждой фигуративной точке отвечает термодинамическое равновесие между кристаллами компонента A и жидким раствором L . Составам фаз, находящимся в равновесии, отвечают фигуративные точки, называемые сопряжёнными. Отрезок, соединяющий сопряжённые точки (параллельный оси концентраций), называется нодой. В рассматриваемой области на фазовой диаграмме все ноды заключены между прямой $c_B=0$ и линией ликвидуса. Поэтому равновесному составу жидкости L при равновесии с кристаллами компонента A отвечает точка на линии ликвидуса.

Любой фигуративной точке внутри криволинейного треугольника DEG отвечает двухфазное равновесие $L+B_S$. Фигуративным точкам на отрезке EF отвечает двухфазное равновесие $L+A_S$, где L – жидкая эвтектика. Аналогичное рассуждение можно произвести для точек на отрезке EG . В точке эвтектики E число фаз, находящихся в равновесии, $\Phi=3$. При $P=\text{const}$, согласно правилу фаз Гиббса, имеем $C=0$, то есть инвариантное равновесие, при котором $T=\text{const}$ и составы всех фаз постоянны. Для фигуративных точек в области L мы имеем однофазное равновесие ($\Phi=1$). Для этих точек число термодинамических степеней свободы $C=2$, то есть в окрестности каждой точки можно менять температуру T и концентрацию c_B , и при этом будем оставаться в однофазной области. Для двухфазного равновесия $\Phi=2$ и $C=1$. Для точек внутри криволинейных треугольников CEF и DEG можно менять температуру, а состав жидкости L будет изменяться в соответствии с изменением температуры. В двухфазной области A_S+B_S состав фаз не будет меняться, но можно менять температуру, не меняя числа фаз. На прямой FG температура фиксирована. Поэтому правило фаз Гиббса даёт:

$$C=\Phi-K$$

или

$$C=\Phi-2.$$

Таким образом, имеем $C=0$.

Другим типом фазовых диаграмм бинарных систем являются фазовые диаграммы систем с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 3. Линии CF и DG на рис. 3 называются линиями солидуса. При температурах, отвечающих фигуративным точкам на линии солидуса, в процессе охлаждения системы жидкий раствор L исчезает. Таким образом, кристаллизация происходит в интервале температур.

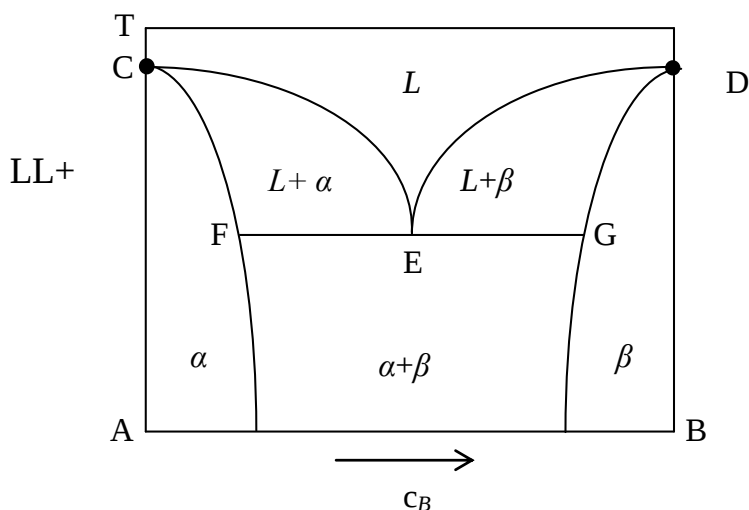


Рис. 3

На рис. 3 L - жидкий раствор компонентов А и В, α - твёрдый раствор компонента В в компоненте А, β - твёрдый раствор компонента А в компоненте В. В дополнение к диаграмме на рис. 2, в диаграмме на рис. 3 присутствуют линии, отвечающие растворимости компонента В в компоненте А и компонента А в компоненте В в твёрдом состоянии. Точка Е- точка эвтектики.

Ещё один простой тип фазовых диаграмм бинарных систем представляет фазовая диаграмма с полной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии. Такая диаграмма показана на рис. 4, где L - жидкий раствор, S - твёрдый раствор, $L+S$ - область, в которой жидкий и твёрдый растворы находятся в состоянии термодинамического равновесия. В соответствии с формулой

$$C=3-\Phi$$

число термодинамических степеней свободы системы в области L и в области S равно 2, а в области $L+S$ $C=1$.

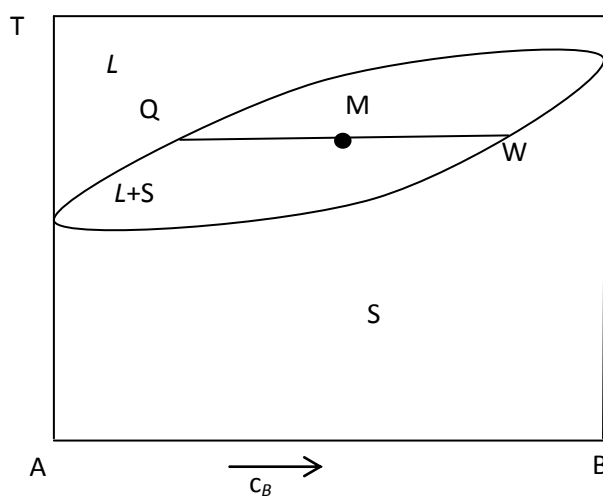


Рис. 4

Диаграмма состояния позволяет получить соотношение количеств фаз в состоянии двухфазового термодинамического равновесия, отвечающее определённой фигуративной точке. Пусть имеем точку М в двухфазной области L+S (рис. 4). Проведём через эту точку ноду QW. Пусть концы ноды Q и W отвечают фазе L и фазе S соответственно. Пусть длина отрезка QM равна x , а длина отрезка MW равна y . Пусть фаза L состоит из N_A^L молей компонента A и N_B^L молей компонента B. Пусть фаза S состоит из N_A^S молей компонента A и N_B^S молей компонента B. Число молей фазы L составляет $N^L = N_A^L + N_B^L$. Число молей фазы S составляет $N^S = N_A^S + N_B^S$. Из элементарных алгебраических соображений легко получить равенство

$$N^L x = N^S y,$$

которое называется правилом рычага.

Приведём также пример фазовой диаграммы для системы A - B с химическим соединением (рис. 5)

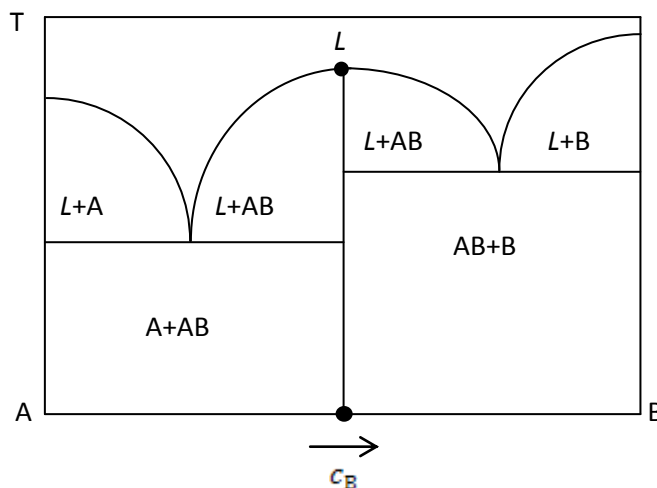


Рис. 5

Соединение AB на рис. 5 плавится без разложения при определённой температуре. Такое плавление называется конгруэнтным.

Существует способ изображения фазовых равновесий в трёхкомпонентных системах при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Для изображения составов трёхкомпонентной системы используют косоугольную систему координат с координатным углом 60° и равносторонний треугольник Гиббса-Розебома. Но более подробное ознакомление с фазовыми диаграммами выходит за рамки настоящего пособия.

В математическом анализе существуют понятия наибольшего и наименьшего значения функции на отрезке. В силу теоремы Вейерштрасса,

функция, непрерывная на отрезке, принимает на отрезке своё наименьшее и своё наибольшее значение. Однако существуют понятия и локальных экстремумов функции, то есть локальных максимумов и локальных минимумов. Локальным экстремумам отвечают значения функции, экстремальные по отношению к какой-то достаточно малой окрестности точки.

Всё сказанное можно перенести и на функцию многих переменных. Функция многих переменных, непрерывная в ограниченной замкнутой области, принимает в этой области своё наименьшее и своё наибольшее значения. Локальные экстремумы функции отвечают значениям, экстремальным по отношению к какой-то окрестности точки. Стабильному термодинамическому равновесию системы при постоянных давлении и температуре отвечает наименьшее значение термодинамического потенциала Гиббса. Локальные минимумы термодинамического потенциала Гиббса могут соответствовать состояниям метастабильного термодинамического равновесия. Если система находится в состоянии метастабильного равновесия, то у неё есть термодинамический стимул перейти в состояние стабильного равновесия. Но так как система находится в точке локального минимума функции G , то на пути к стабильному равновесию ей нужно сначала увеличить значение G , то есть преодолеть потенциальный барьер, например, по механизму флуктуаций. Для этого требуется большое количество времени. Чем выше потенциальный барьер, тем большее количество времени необходимо для его преодоления. Таким образом, на пути системы от метастабильного к стабильному состоянию существуют значительные кинетические трудности. Поэтому иногда система может оставаться в метастабильном состоянии очень долго, не переходя в стабильное состояние. Иногда фазовые диаграммы приходится строить не для состояний стабильного термодинамического равновесия, а для метастабильных состояний.

Рассмотрим пример метастабильного состояния и метастабильной диаграммы для системы Fe-C. В этой системе существует соединение Fe_3C , называемое цементитом. Попробуем растворить Fe_3C в жидком железе. Это не так просто сделать, но, в конечном счёте, Fe_3C в присутствии жидкого железа распадается. Из него выделяется графит, а остальной углерод и железо цементита переходят в жидкий раствор углерода в железе. При температурах ниже 1420 К из цементита опять-таки выделяется графит, а остальной углерод и железо переходят в твердый раствор углерода в железе, называемый аустенитом. Это приводит к выводу о том, что цементит Fe_3C является метастабильной фазой в системе Fe-C. Фазовая диаграмма Fe- Fe_3C является

диаграммой метастабильных равновесий. Последняя диаграмма для практики не менее важна, чем диаграмма стабильных равновесий. В системе Fe-Fe₃C имеет место твердая эвтектика, называемая ледебуритом. Она состоит из двух фаз: аустенита и цементита. Ледебуритная эвтектика играет большую роль в металлургии чугуна. Эвтектическая точка отвечает при этом концентрации углерода $c_c = 0,173$ и температуре $T = 1420$ К. Фаза аустенит получила своё название по имени металлурга Робертса-Остена, а структурная составляющая ледебурит – по имени немецкого металлурга Ледебура.

2.5. Смеси идеальных газов

Ключевым вопросом теории растворов является выражение химических потенциалов μ_i компонентов раствора как функций состава и температуры. Начнем решение этой задачи со смесей идеальных газов. Согласно закону Дальтона, давление смеси идеальных газов P можно представить как сумму давлений P_i , относящихся к каждому из газов:

$$P = \sum_i P_i, \quad (2.5.1)$$

где величина P_i называется парциальным давлением i -го компонента газовой смеси, и сумма берётся по всем компонентам смеси. Парциальное давление P_i равно давлению i -го газа, занимающего тот же объём, что и вся смесь при заданной температуре, при отсутствии других компонентов смеси. Из уравнения Клапейрона следует что

$$P_i = N_i \frac{RT}{V}, \quad (2.5.2)$$

где V - объём смеси, N_i - число молей i -го компонента. Из выражений (2.5.1) и (2.5.2) вытекает, что давление смеси

$$P = N \frac{RT}{V},$$

где

$$N = \sum_i N_i.$$

В предыдущей главе было получено выражение для химического потенциала μ идеального газа:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P.$$

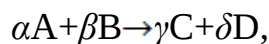
Так как в идеальной газовой смеси молекулы газов не взаимодействуют, то последнее выражение применимо и к химическому потенциалу компонента газовой смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i, \quad (2.5.3)$$

где $\mu_i^0(T)$ – стандартное значение химического потенциала μ_i , то есть значение μ_i при $P_i=1$.

2.6. Термодинамика химических реакций между компонентами газовой фазы

Рассмотрим химическую реакцию



где A, B, C, D- идеальные газы; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - стехиометрические коэффициенты. Изменение термодинамического потенциала Гиббса ΔG при протекании химической реакции составляет:

$$\Delta G = \gamma \mu_C + \delta \mu_D - \alpha \mu_A - \beta \mu_B. \quad (2.6.1)$$

Из формул (2.5.3) и (2.6.1) следует:

$$\Delta G = (\gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - \alpha \mu_A^0 - \beta \mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}.$$

Введём обозначение:

$$\Delta G^0(T) = \gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - \alpha \mu_A^0 - \beta \mu_B^0.$$

Величина $\Delta G^0(T)$ называется стандартным изменением термодинамического потенциала Гиббса. Таким образом,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}.$$

В состоянии термодинамического равновесия при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$, то есть, если имеем дело с обратимым процессом, $\Delta G=0$. Пусть парциальные давления исходных реагентов и продуктов реакций принимают равновесные значения. Для таких значений введём константу равновесия $K_p(T)$ рассматриваемой реакции:

$$K_p(T) = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}.$$

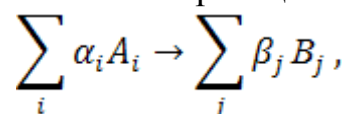
Отсюда следует:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ + RT \ln K_p &= 0; \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_p\end{aligned}\quad (2.6.2)$$

или

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right). \quad (2.6.3)$$

В общем случае, для химической реакции



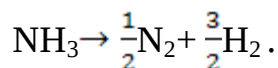
где A_i - исходный реагент, B_j - продукт реакции, α_i и β_j – стехиометрические коэффициенты,

$$K_p(T) = \prod_j p_{B_j}^{\beta_j} / \prod_i p_{A_i}^{\alpha_i}, \quad (2.6.4)$$

где парциальные давления в правой части равенства суть равновесные давления. При этом выражение (2.6.3) остаётся справедливым.

Из выражения (2.6.4) следует, что при постоянной температуре увеличение парциальных давлений исходных реагентов смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции, то есть способствует протеканию химической реакции. В противоположность этому, увеличение парциальных давлений продуктов реакции смещает равновесие в противоположную сторону, то есть тормозит протекание процесса. Таким образом, протеканию процессов в химической технологии способствует отведение продуктов из зоны реакции и введение в зону реакции исходных реагентов.

Рассмотрим в качестве примера термическую диссоциацию (термолиз) молекул аммиака:



Константа равновесия реакции запишется:

$$K_p(T) = \frac{\sqrt{P_{\text{N}_2}} \sqrt{P_{\text{H}_2}^3}}{P_{\text{NH}_3}}.$$

В этой формуле имеются в виду значения парциальных давлений в состоянии термодинамического равновесия. Стандартное изменение термодинамического потенциала Гиббса при этом:

$$\Delta G^0 = \frac{1}{2}\mu_{N_2}^0 + \frac{3}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_{NH_3}^0.$$

Из формулы (2.6.2) следует, что константу равновесия K_p удобно рассматривать, как безразмерную величину, значения которой привязаны к выбору единиц давления.

Формула (2.6.4) иллюстрирует принцип, сформулированный Ле Шателье в 1884 году и называемый принципом Ле Шателье-Брауна. Этот принцип заключается в следующем. Если на систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия, оказываются воздействия, выводящие её из этого состояния, то эти воздействия индуцируют в системе процессы, действующие в направлении, снова приводящим систему в состояние равновесия. Если увеличить парциальные давления исходных реагентов при выполнении равенства (2.6.4), то система выйдет из состояния термодинамического равновесия, так как значение выражения в правой части формулы станет меньше константы равновесия. Но эта система отреагирует увеличением парциальных давлений продуктов реакции, так что равенство (2.6.4) восстановится и система вновь вернётся в состояние равновесия.

2.7. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции

Температурная зависимость $K_p(T)$ определяется температурной зависимостью стандартного изменения термодинамического потенциала Гиббса химической реакции. Но, согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца,

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) \right)_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2}, \quad (2.7.1)$$

где ΔH^0 - стандартная энтальпия реакции. Для реакции, соответствующей формуле (2.6.4),

$$\Delta H^0 = \sum_j \beta_j \bar{H}_{B_j}^0 - \sum_i \alpha_i \bar{H}_{A_i}^0.$$

Из формул (2.6.2) и (2.7.1) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (2.7.2)$$

При $P \rightarrow 0$ можно практически считать $P = \text{const}$ и $\Delta H^\circ = \text{const}$ и записывать $\Delta H^\circ = \Delta H$, где ΔH - энтальпия реакции. Тогда уравнение (2.7.2) можно записать как

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} . \quad (2.7.3)$$

Это уравнение называется уравнением изобары Вант-Гоффа.

При $\Delta H > 0$ химическая реакция называется эндотермической. При $\Delta H < 0$ реакция называется экзотермической. Эндотермическая реакция протекает с поглощением тепла, а экзотермическая реакция – с выделением тепла. Из уравнения Вант - Гоффа следует, что для эндотермической реакции константа равновесия увеличивается при увеличении температуры, а для экзотермической реакции K_p уменьшается при увеличении T . Считая, что ΔH не зависит от температуры, уравнение (2.7.3) легко проинтегрировать. В результате интегрирования получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} . \quad (2.7.4)$$

Это приближение широко применяется в теории металлургических процессов, когда логарифм константы равновесия считают линейной функцией величины, обратной температуре. Но фактически это приближение является довольно грубым, так как энтальпия реакции зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением Кирхгофа (1858 г):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p . \quad (2.7.5)$$

В уравнении (2.7.5) ΔC_p - изменение теплоёмкости в процессе реакции, то есть разность теплоёмкостей продуктов реакции и исходных реагентов. Интегрируя уравнение Кирхгофа, получим:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT . \quad (2.7.6)$$

В следующем по отношению к формуле (2.7.4) приближении можно положить, что функция $\Delta C_p(T) = \text{const}$. Тогда интегрирование в формуле (2.7.6) приводит к линейной зависимости $\Delta H(T)$ от температуры:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + (T - T_0) \Delta C_p . \quad (2.7.7)$$

Подставив выражение (2.7.7) в уравнение Вант-Гоффа (2.7.3), а затем интегрируя полученное уравнение, находим в результате:

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) + B \ln \frac{T}{T_0} + A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (2.7.8)$$

где

$$A = -\frac{\Delta H(T_0) - T_0 \Delta C_p}{R}; \quad B = \frac{\Delta C_p}{R}.$$

Возможно, что использование уравнения (2.7.8) вместо (2.7.4) в ряде случаев окажется предпочтительнее при интерпретации экспериментальных данных по температурной зависимости константы равновесия химической реакции.

2.8. Выражение парциальных величин через интегральные мольные величины и их производные

Интегральной мольной величиной называется значение соответствующей интегральной величины, приходящееся на моль раствора. Например, интегральная мольная величина термодинамического потенциала Гиббса $G_m = \frac{G}{N}$, где

$$N = \sum_i N_i.$$

Сумма здесь берется по всем компонентам раствора i . Интегральные мольные величины будем обозначать индексом m . Напомним, что под молею раствора понимается такое количество раствора, в котором сумма числа молей всех компонентов равна единице:

$$\sum_i N_i = 1.$$

Иными словами, в моле раствора число молей любого компонента i равно его мольной доле c_i . Парциальные значения термодинамического потенциала Гиббса $\bar{G}_i$, равные химическим потенциалам μ_i , позволяют записать значения G_m как сумму:

$$G_m = \sum_i c_i \mu_i,$$

где c_i - концентрация компонента i в растворе, выраженная в мольных долях.

Рассмотрим обратную задачу. Попробуем выразить химические потенциалы μ_i через величину G_m и ее производную по концентрации, ограничившись случаем бинарного раствора. Будем исходить из того, что

$$G = G_m (N_1 + N_2), \quad (2.8.1)$$

где N_1 и N_2 - числа молей соответствующих компонентов в растворе. Пусть температура T и давление P в системе постоянны. Концентрации компонентов в растворе равны c_1 и c_2 соответственно. Химический потенциал второго компонента

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{N_1}.$$

Дифференцируя выражение (2.8.1.), получим:

$$\mu_2 = G_m + (N_1 + N_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial N_2} \right)_{N_1}. \quad (2.8.2)$$

Но

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial N_2} \right)_{N_1} = \frac{dG_m}{dc_2} \left(\frac{\partial c_2}{\partial N_2} \right)_{N_1}. \quad (2.8.3)$$

Здесь была применена формула дифференцирования сложной функции. Так как

$$c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

то производная будет равна:

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial N_2} \right)_{N_1} = \frac{N_1}{(N_1 + N_2)^2}. \quad (2.8.4)$$

Из выражений (2.8.2) – (2.8.4) следует:

$$\mu_2 = G_m(c_2) + c_1 \frac{\partial G_m}{\partial c_2}. \quad (2.8.5)$$

Аналогично,

$$\mu_1 = G_m(c_1) + c_2 \frac{\partial G_m}{\partial c_1}. \quad (2.8.6)$$

Пусть имеем график функции $G_m(c_2)$ (рис.6).

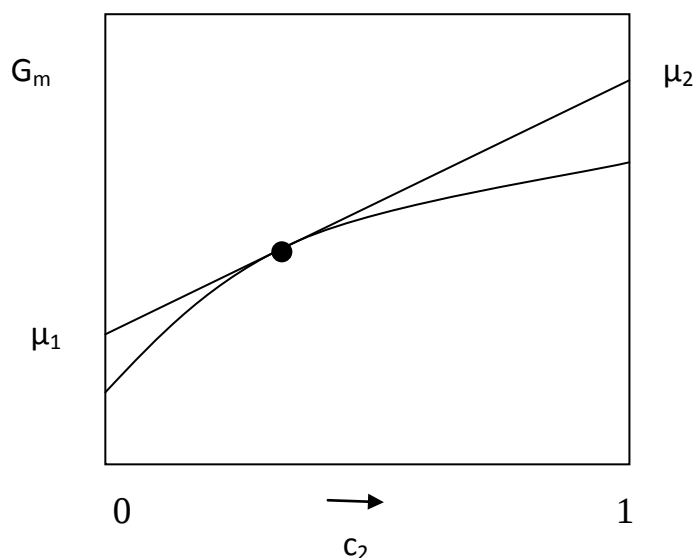


Рис. 6

Угловым коэффициент касательной к этому графику в точке с абсциссой c_2 равен производной

$$\frac{dG_m}{dc_2}.$$

Второй член в равенстве (2.8.5) представляет приращение ординаты точки на касательной при приращении абсциссы на величину $c_1 = 1 - c_2$. Таким образом, химический потенциал μ_2 оказывается равен ординате точки пересечения касательной с прямой $c_2 = 1$. Аналогично, химический потенциал первого компонента равен ординате точки пересечения касательной к графику с прямой $c_1 = 1$ (или $c_2 = 0$).

Пусть чистые компоненты А и В образуют бинарный раствор. При образовании раствора энтальпия системы увеличивается на величину ΔH . Величина ΔH называется энтальпией образования раствора. Энтальпия образования моля раствора обозначается ΔH_m . Это интегральная мольная энтальпия. Парциальные энтальпии растворения компонентов обозначим как $\overline{\Delta H_A}$ и $\overline{\Delta H_B}$ соответственно. Пусть концентрации компонентов в растворе будут c_A и c_B . По определению, при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$

$$\overline{\Delta H_A} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial N_A} \right)_{N_B} ; \quad \overline{\Delta H_B} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial N_B} \right)_{N_A}.$$

Согласно выражениям, аналогичным (2.8.5) и (2.8.6) ,

$$\overline{\Delta H_B} = \Delta H_m + (1 - c_B) \frac{d\Delta H_m}{dc_B}; \quad (2.8.7)$$

$$\overline{\Delta H_A} = \Delta H_m - c_B \frac{d\Delta H_m}{dc_B} . \quad (2.8.8)$$

В термодинамическом эксперименте часто первоначально определяются интегральные молярные энтальпии образования раствора ΔH_m , а парциальные энтальпии растворения компонентов рассчитываются по формулам (2.8.7) и (2.8.8).

2.9. Бесконечно разбавленные растворы

В 1803 году Генри, изучая растворимость газов в воде, открыл эмпирический закон:

$$L = \Gamma P, \quad (2.9.1)$$

где L – растворимость газа, P - давление газа, $\Gamma = \text{const}$ при $T = \text{const}$. Под растворимостью L понимается концентрация растворенного вещества в растворе в состоянии термодинамического равновесия. Этот закон относится исключительно к достаточно малым растворимостям L и не очень большим давлениям P , при которых газ можно считать идеальным. Так как при очень малых концентрациях, концентрации, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу, то в формуле (2.9.1) растворимость L может выражаться в разных единицах. Для определенности положим, что L – растворимость, выраженная в молярных долях. Можно рассматривать газовую фазу как идеальную газовую смесь, в которой только компонент i растворим в воде, а остальные компоненты не растворимы. Тогда закон Генри можно обобщить очевидным образом:

$$L_i = \Gamma_i P_i, \quad (2.9.2)$$

где L_i - растворимость компонента i , P_i - парциальное давление компонента i в газовой фазе, $\Gamma_i = \text{const}$ при $T = \text{const}$.

Можно также растворимости компонентов газовой смеси предполагать достаточно малыми, чтобы присутствие в растворе каждого компонента не влияло на растворимость остальных. Тогда равенство (2.9.2) остается справедливым и в этой ситуации. Наконец, в качестве растворителя можно полагать не только воду, но и любой другой растворитель. В этом смысле равенство (2.9.2) называется законом Генри. Коэффициент Γ_i при $P \rightarrow 0$ может рассматриваться как функция температуры. Обозначим растворяю-

щийся газ как A_i , а соответствующий растворенный компонент как $[A_i]$. Так что процесс растворения представим как $A_i \rightarrow [A_i]$. Для этого процесса

$$\frac{L_i}{P_i} = \Gamma_i(T).$$

Поэтому Γ_i играет роль константы равновесия K_p для процесса $A_i \rightarrow [A_i]$.

Химический потенциал газа A_i равен

$$\mu_i(g) = \mu_i^0(g) + RT \ln P_i.$$

Прологарифмируем равенство (2.9.2):

$$\ln L_i = \ln P_i + \ln \Gamma_i(T),$$

а затем умножим полученное равенство на RT . Тогда получим:

$$RT \ln L_i = RT \ln P_i + RT \ln \Gamma_i(T).$$

Прибавим к обеим частям равенства $\mu_i^0(g)$. В итоге имеем:

$$\mu_i^0(g) - RT \ln \Gamma_i(T) + RT \ln L_i = \mu_i(g).$$

Обозначим:

$$\mu_i^0(g) - RT \ln \Gamma_i(T) = \mu_i^0(s)$$

Таким образом,

$$\mu_i(g) = \mu_i^0(s) + RT \ln L_i.$$

Так как в состоянии термодинамического равновесия химический потенциал i -го растворенного компонента в растворе $\mu_{i(s)}$ равен химическому потенциалу этого компонента в газовой фазе $\mu_i(g)$, то

$$\mu_i(s) = \mu_i^0(s) + RT \ln L_i.$$

Это значит, что при произвольной концентрации раствора, при которой выполняется закон Генри,

$$\mu_i(s) = \mu_i^0(s) + RT \ln c_i, \quad (2.9.3)$$

где $\mu_i^0(s)$ - химический потенциал i -го растворенного компонента раствора в стандартном состоянии или стандартное значение химического потенциала i -го компонента. Растворы, для которых химические потенциалы растворенных компонентов подчиняются равенству (2.9.3), называются беско-

нечно разбавленными. Под стандартным в формуле (2.9.3) понимается состояние идеального раствора, экстраполированное на концентрацию $c_i = 1$. В макроскопическом понимании бесконечно разбавленные растворы должны иметь достаточно малую концентрацию. В микроскопическом понимании бесконечно разбавленный раствор должен содержать всего один растворенный атом. Поэтому бесконечно разбавленные растворы относят к идеальным растворам.

Рассмотрим температурную зависимость константы Γ_i закона Генри. Так как величину Γ_i можно рассматривать как константу равновесия K_p для процесса растворения, то, применяя уравнение Вант-Гоффа, получим:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_i}{\partial T} = \frac{\Delta \overline{H}_i}{RT^2}, \quad (2.9.4)$$

где $\Delta \overline{H}_i$ - парциальная энтальпия растворения i -го газа.

Итак, в бесконечно разбавленном растворе есть компонент, концентрация которого c_1 близка к единице. Этот компонент называется растворителем. Остальные компоненты называются растворенными компонентами или примесями. Их концентрации близки к нулю. Определяющим моментом для бесконечно разбавленного раствора является выполнение равенства (2.9.3). Было бы неправильным ограничить понятие бесконечно разбавленного раствора условием выполнения закона Генри. Поясним это подробнее.

В 1907 году Сивертс, изучавший растворимость двухатомных газов типа водорода H_2 и азота N_2 в жидких металлах, установил, что величина растворимости этих газов L пропорциональна корню квадратному из парциального давления газа. Так, для растворимости азота в жидком железе закон Сивертса запишется:

$$L = K_s \sqrt{P_{N_2}},$$

где P_{N_2} - парциальное давление азота в газовой фазе, K_s - константа закона Сивертса, зависящая от температуры. При этом величина растворимости азота очень мала. При температуре 1873 К и давлении $P_{N_2} = 0,101$ МПа в жидком железе величина растворимости азота составляет 0,044% по массе. Это дает право предположить, что раствор азота в жидком железе при давлении P_{N_2} , меньше атмосферного, является бесконечно разбавленным. Было предположено также, что молекулы азота в растворителе диссоциируют на

атомы. Химический потенциал атомов азота в растворе определяется равенством:

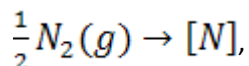
$$\mu_N = \mu_N^0 + RT \ln c_N,$$

где c_N - мольная доля атомов азота в растворе.

Химический потенциал молекулярного азота в газовой фазе отвечает выражению:

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_2}^0 + RT \ln P_{N_2}.$$

Процесс растворения описывается химическим уравнением:



где $N_2(g)$ - молекулярный азот в газовой фазе, $[N]$ - атомарный азот в растворе.

Изменение термодинамического потенциала Гиббса в процессе растворения

$$\Delta G = \mu_N - \frac{1}{2} \mu_{N_2}$$

или

$$\Delta G = \left(\mu_N^0 - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0 \right) + RT \ln c_N - \frac{1}{2} RT \ln P_{N_2}.$$

Стандартное изменение потенциала Гиббса ΔG^0 будет равно:

$$\Delta G^0 = \mu_N^0 - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0.$$

Тогда можно записать:

$$\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln \frac{c_N}{\sqrt{P_{N_2}}}.$$

В состоянии термодинамического равновесия $\Delta G = 0$. Отсюда следует:

$$\frac{c_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \exp \left(-\frac{\Delta G^0(T)}{RT} \right).$$

Но равновесная концентрация $c_N = L$. Поэтому

$$\frac{L}{\sqrt{P_{N_2}}} = K_s(T).$$

Отсюда

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_s(T).$$

Таким образом, выполнение закона Сивертса для растворимости азота в жидком железе объясняется диссоциацией молекул азота в растворе на атомы. Закон Сивертса является аналогом закона Генри в случае двухатомного газа, диссоциирующего в растворе на атомы.

Температурная зависимость константы закона Сивертса определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{\partial \ln K_s}{\partial T} = \frac{\overline{\Delta H_N}}{RT^2},$$

где $\overline{\Delta H_N}$ - парциальная энтальпия растворения азота в металле в расчете на один грамм-атом.

В заключение рассмотрим вопрос о парциальном давлении пара растворителя над бесконечно разбавленным раствором. Растворитель обозначим индексом 1, а примесь - индексом 2. Химический потенциал примеси в бесконечно разбавленном растворе определяется выражением:

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln c_2, \quad (2.9.5)$$

Применяя результат (2.2.11), получим:

$$\mu_1 = - \int \frac{c_2}{1 - c_2} d\mu_2(c_2).$$

Но

$$d\mu_2(c_2) = \frac{RT}{c_2} dc_2.$$

Отсюда следует :

$$\mu_1 = -RT \int \frac{dc_2}{1 - c_2}.$$

или

$$\mu_1 = RT \ln c_1 + \text{const}(T),$$

где $\text{const}(T)$ - постоянная интегрирования. Обозначим эту постоянную $\mu_1^0(T)$. В итоге имеем:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln c_1. \quad (2.9.6)$$

Таким образом, химические потенциалы растворителя и примеси в бесконечно разбавленном растворе описываются аналогичными формулами (2.9.5) и (2.9.6). Из формулы (2.9.6) следует, что парциальное давление пара растворителя в бесконечно разбавленном растворе пропорционально мольной доле растворителя. Доказательство этого основывается на

приравнении химического потенциала растворителя в растворе к химическому потенциалу растворителя в газовой фазе ($\mu_1(s)=\mu_1(g)$).

2.10. Совершенные растворы

В 1887 году Рауль на основании изучения растворов, очень близких по химической природе веществ, например, бензола и толуола (метилбензола), сформулировал эмпирический закон: парциальные давления паров обоих компонентов бинарного раствора пропорциональны мольным долям этих компонентов в растворе при любых концентрациях. Таким образом, растворимости компонентов, выраженные в мольных долях, оказываются пропорциональны парциальным давлениям этих компонентов. В этом смысле закон Рауля можно считать обобщением закона Генри. Однако здесь необходимо сделать существенные оговорки. В законе Генри концентрации могут быть выражены в любых единицах. В законе Рауля концентрации должны быть непременно выражены в мольных долях. Закон Генри при достаточно малых концентрациях практически применим в случаях растворения любого газа, не диссоциирующего на атомы, в любом растворителе. Закон Рауля во всем интервале концентраций может быть применим к очень ограниченному кругу систем. Для этих систем, очевидно, применимы формулы (2.9.5) и (2.9.6). Льюис назвал растворы, подчиняющиеся закону Рауля, совершенными растворами. Легко обобщить понятие совершенного раствора на многокомпонентные растворы.

Закон Рауля для многокомпонентного совершенного раствора записывается как

$$P_i = P_i^0 c_i, \quad (2.10.1)$$

где P_i - парциальное давление пара i -го компонента над раствором, P_i^0 - давление пара над чистым i -м компонентом. В обоих случаях имеются в виду равновесные давления.

В многокомпонентном совершенном растворе для любого компонента i выполняется равенство:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i, \quad (2.10.2)$$

Бесконечно разбавленные растворы и совершенные растворы объединяются собирательным термином «идеальные растворы». Понятие идеального рас-

твора является фундаментальным понятием термодинамической теории растворов.

Реальные растворы, как правило, не следуют законам идеальных растворов. Имеют место отклонения от идеальности. Говорят об отклонениях от закона Генри или от закона Рауля. Если давление пара компонента раствора больше, чем отвечающее закону Рауля, то говорят о положительных отклонениях от закона Рауля. В противоположном случае говорят об отрицательных отклонениях от закона Рауля.

Совершенные растворы легко интерпретируются в рамках статистической физики. Рассмотрим бинарный совершенный раствор, содержащий n_1 атомов первого компонента и n_2 атомов второго компонента. Пусть атомы компонентов не взаимодействуют. Тогда, согласно формуле (1.7.2), термодинамическая вероятность такого раствора $\Delta\Gamma$ определяется формулой:

$$\Delta\Gamma = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}.$$

Согласно соотношению Больцмана (1.7.1), энтропия рассматриваемого раствора S отвечает формуле:

$$S = k_B \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}.$$

или

$$S = k_B [\ln(n_1 + n_2)! - \ln n_1! - \ln n_2!].$$

Затем применим формулу Стирлинга:

$$\ln n! \approx n \ln n - n,$$

точность которой повышается с увеличением n . Получим:

$$S = k_B [(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$$

или

$$S = -k_B (n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2).$$

Отсюда энтропия моля раствора составит:

$$S_m = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2)$$

Энтальпия моля раствора составит:

$$H_m = c_1 \overline{H}_1^0 + c_2 \overline{H}_2^0,$$

где $\overline{H}_1^0$ и $\overline{H}_2^0$ - стандартные значения парциальных энтальпий соответствующих компонентов.

Таким образом, термодинамический потенциал Гиббса, приходящийся на моль раствора, будет равен:

$$G_m = c_1 \overline{H}_1^0 + c_2 \overline{H}_2^0 + RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2)$$

или

$$G_m = (1 - c_2) \overline{H}_1^0 + c_2 \overline{H}_2^0 + RT((1 - c_2) \ln(1 - c_2) + c_2 \ln c_2).$$

Найдем производную:

$$\frac{dG_m}{dc_2} = (\overline{H}_2^0 - \overline{H}_1^0) + RT \ln \frac{c_2}{1 - c_2}.$$

Согласно формуле (2.8.5), химический потенциал второго компонента равен:

$$\mu_2 = G_m + (1 - c_2) \frac{dG_m}{dc_2}.$$

С учетом трех последних формул получим:

$$\mu_2 = \overline{H}_2^0 + RT \ln c_2. \quad (2.10.3)$$

Если принять во внимание также позиционную энтропию, связанную с колебаниями атомов в узлах решетки, формула (2.10.3) перепишется в виде:

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln c_2, \quad (2.10.4)$$

что отвечает формуле (2.10.2).

2.11. Реальные растворы

Идеальные растворы играют большую роль в термодинамике растворов как теоретические модели. Свойства реальных растворов, как правило, отличаются от свойств идеальных растворов. Как следует из предыдущих параграфов, под идеальными понимаются растворы, химические потенциалы компонентов которых описываются формулой:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i. \quad (2.11.1)$$

Пусть в реальном растворе химический потенциал i -го компонента равен μ_i . Разность $\mu_i - \mu_i^{id}$ называется избыточным химическим потенциалом μ_i^E :

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{id}.$$

Любую термодинамическую функцию идеального раствора обозначим верхним индексом id . Так, G^{id} - термодинамический потенциал Гиббса иде-

ального раствора, G_m^{id} - значение этого потенциала, приходящегося на моль раствора. Для реального раствора эти функции обозначают G и G_m соответственно. Тогда избыточные термодинамические функции определяются как разности:

$$G^E = G - G^{id} ;$$

$$G_m^E = G_m - G_m^{id} .$$

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца,

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right) \right) = - \frac{\overline{H}_i^{id}}{T^2}$$

или

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \right) = - \frac{\overline{H}_i^0}{T^2} .$$

Отсюда следует:

$$\overline{H}_i^{id} = \overline{H}_i^0$$

и

$$\overline{H}_i^E = \overline{H}_i - \overline{H}_i^0 .$$

Для совершенных растворов логично принять за стандартное значение $\overline{H}_i^0$ энтальпию моля чистого компонента i . Тогда получается:

$$\overline{H}_i^E = \Delta \overline{H}_i ,$$

где $\Delta \overline{H}_i$ - парциальная энтальпия растворения компонента i в растворе.

Очевидно, что для реальных растворов равенство (2.11.1) не выполняется. Оно должно быть заменено равенством:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i . \quad (2.11.2)$$

Это равенство служит определением величины термодинамической активности i -го компонента раствора a_i . Вычитая из равенства (2.11.2) равенство (2.11.1), получим:

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{a_i}{c_i} .$$

Введем величину γ_i , называемую коэффициентом активности i -го компонента раствора:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i}. \quad (2.11.3)$$

Таким образом,

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.11.4)$$

и, наоборот,

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\mu_i^E}{RT}\right). \quad (2.11.5)$$

Из определения (2.11.2) следует:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right). \quad (2.11.6)$$

Из выражений (2.11.5) и (2.11.6) следует, что величины a_i и γ_i безразмерны, но их значения привязаны к выбору единиц концентрации и к выбору стандартного состояния.

Понятия термодинамической активности и коэффициента активности введены Льюисом в 1907 году.

Понятие термодинамической активности можно расширить. Так как химический потенциал i -го компонента смеси идеальных газов описывается формулой

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i,$$

активность рассматриваемого компонента такой смеси можно считать равной парциальному давлению P_i , точнее говоря, безразмерной величине, равной отношению давления к единице давления.

Для смеси неидеальных газов имеет место:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i,$$

где f_i - фугитивность i -го компонента смеси. Поэтому фугитивность f_i можно считать активностью этого компонента в смеси.

В чистом веществе при постоянном давлении

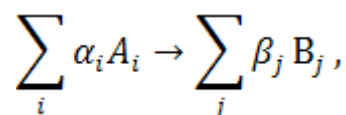
$$\mu = \mu^0(T)$$

или

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln 1.$$

Поэтому активность чистого вещества можно считать равной единице.

Рассмотрим теперь химическую реакцию:



где A_i – исходный реагент, B_j – продукт реакции, α_i и β_j – стехиометрические коэффициенты. Рассмотрим отношение

$$\frac{\prod_j a_{B_j}^{\beta_j}}{\prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}}$$

Проводя рассуждения, аналогичные использованным при выводе формулы (2.6.4), приходим к выводу, что в состоянии термодинамического равновесия при постоянной температуре рассматриваемое отношение остается постоянным, равным величине константы равновесия $K_p(T)$, то есть в состоянии термодинамического равновесия.

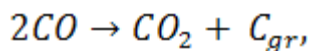
$$K_p(T) = \frac{\prod_j a_{B_j}^{\beta_j}}{\prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}} \quad (2.11.7)$$

При этом исходные реагенты и продукты реакции могут быть как газами, так и компонентами растворов или чистыми веществами. Очевидно,

$$RT \ln K_p = -\Delta G^0 \quad (2.11.8)$$

$$\Delta G^0 = \sum_j \beta_j \mu_{B_j}^0 - \sum_i \alpha_i \mu_{A_i}^0 \quad (2.11.9)$$

Рассмотрим для примера реакцию Будуара:



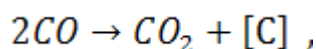
где CO и CO_2 - газы, C_{gr} - углерод в состоянии графита. Тогда $a_{CO} = P_{CO}$; $a_{CO_2} = P_{CO_2}$; $a_C = 1$.

Поэтому

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2};$$

$$\Delta G^0 = \mu_{CO_2}^0 + \mu_{C_{gr}}^0 - 2\mu_{CO}^0.$$

Аналогичным примером служит реакция:



где $[C]$ – углерод, растворенный в стали. Эта реакция служит для исследования активности углерода в жидкой стали, в аустените или феррите. Для этой реакции константа равновесия

$$K_p = \frac{P_{CO_2} a_C}{P_{CO}^2},$$

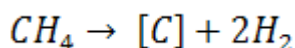
где P_{CO_2} и P_{CO} - парциальные давления соответствующих газов, a_C - активность углерода в стали. В этом случае

$$\Delta G^0 = \mu_{CO_2}^0 + \mu_{[C]}^0 - 2\mu_{CO}^0.$$

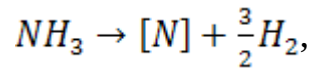
Стандартными состояниями для газов являются состояния, в которых парциальные давления газов равны единице. Стандартным состоянием для углерода в стали является состояние, при котором активность углерода равна единице. Удобно выбрать в качестве такового концентрацию углерода, при которой раствор находится в термодинамическом равновесии с графитом. Иными словами, $\mu_{[C]}^0$ - химический потенциал углерода в состоянии графита. Изучая рассматриваемое равновесие, можно получить экспериментальные данные по зависимости активности углерода в стали от состава сплава:

$$a_C = K_p \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.$$

Кроме газовых смесей CO_2/CO , для исследования активности углерода в стали используют также смеси CH_4/H_2 , то есть химическую реакцию

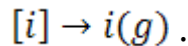


Для исследования термодинамической активности азота в аустените системы Fe-N использовали аммиачно-водородную смесь NH_3/H_2 , то есть реакцию:



где NH_3 и H_2 – газы, $[N]$ – азот, растворенный в γ - железе.

Таким образом, измерять активность компонентов раствора можно, используя термодинамические равновесия подходящих химических реакций. Простейшим из таких равновесий является равновесие i -го компонента раствора с i -м компонентом газовой фазы:



Константа равновесия такой реакции равна:

$$K_p = \frac{P_i}{a_i};$$

где P_i – равновесное парциальное давление компонента i в газовой фазе. Отсюда активность i -го компонента в растворе равна

$$a_i = \frac{P_i}{K_p}.$$

Следовательно, в состоянии термодинамического равновесия активность a_i пропорциональна парциальному давлению пара этого компонента над раствором. Коэффициент пропорциональности зависит от выбора стандартного состояния для выражения активности. Часто в качестве стандартного состояния удобно принять чистый i -й компонент. Стандартное состояние – это такое состояние, в котором активность равна единице. Пусть упругость паров чистого компонента равна P_i^0 . Тогда при $P = P_i^0$ имеем $a_i=1$, то есть

$$\frac{P_i^0}{K_p} = 1.$$

Отсюда следует: $K_p = P_i^0$ и

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}. \quad (2.11.10)$$

Выражение (2.11.10) часто принимают в качестве определения понятия активности при выборе в качестве стандартного состояния чистого i -го компонента. В более общем случае можно определить:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad (2.11.11)$$

где P_i^* - парциальное давление паров компонента i , соответствующее выбору стандартного состояния. Можно также определить a_i при $T=\text{const}$ как величину, пропорциональную

$$\exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right),$$

причем коэффициент пропорциональности не зависит от состава раствора.

Из сказанного следует, что измерить активность a_i компонента i можно, измеряя давление пара P_i этого компонента над раствором. Иногда это технически невозможно сделать. Например, если компонент достаточно мало летучий, то есть величина P_i очень мала. В этих случаях приходится прибегать к другим способам. С одним из них мы уже познакомились в этом параграфе. Этот способ состоит в изучении химических равновесий. В ряде случаев можно использовать данные фазовых диаграмм. Еще одна ситуация возникает, если исследуется бинарный раствор, содержащий один летучий компонент, а другой – нелетучий. В этом случае можно путем измерения упругости пара летучего компонента установить концентрационную зависимость его активности и, таким образом, химического потенциала. Затем на основании уравнения Гиббса-Дюгема можно получить концентрационную зависимость химического потенциала нелетучего компонента и таким образом узнать активность этого компонента при различных концентрациях. Такой метод применялся для исследования активности углерода, растворенного в жидком железе. Первоначально измерялось давление пара растворителя, то есть железа над раствором. Затем вычислялась термодинамическая активность углерода при различных концентрациях.

Для измерения давления паров компонентов широко применяются метод эффузии Кнудсена и метод масс-спектропии. Для измерения активностей компонентов сплавов широко применяется метод эдс (электродвижущей силы). Примером служит измерение активности кислорода в жидкой стали.

Иногда применяется метод радиоактивных изотопов. Примером служит попытка измерения термодинамической активности серы, растворенной в жидком железе и в сплавах на основе железа. В раствор вводили радиоактивный изотоп серы. Когда достигалось термодинамическое равновесие, в расплав опускали образец, сделанный из высокотемпературного материала. Через некоторое время образец извлекали из расплава и измеряли интенсивность радиоактивного излучения от образца. Считали, что скорость перехо-

да радиоактивного изотопа серы в образец пропорциональна активности серы в растворе.

Измерение активности серы, растворенной в жидком железе, проводилось также путем изучения термодинамического равновесия между расплавом Fe-S и газовой фазой состава H_2S/H_2 . Результаты обоих методов приблизительно согласуются между собой.

Измерение активностей компонентов в растворах неэлектролитов иногда проводят путем измерения осмотического давления.

2.12. Теория регулярных растворов

Термодинамический потенциал Гиббса идеального бинарного раствора

$$G_m^{id} = c_1 \mu_1^{id} + c_2 \mu_2^{id},$$

где нижние индексы указывают соответствующие компоненты. Химический потенциал компонента i идеального раствора определяется формулой

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i.$$

Для реального раствора

$$G_m = G_m^{id} + G_m^E,$$

где G_m^E - избыточный мольный потенциал Гиббса раствора:

$$G_m^E = c_1 \mu_1^E + c_2 \mu_2^E,$$

где μ_i^E - избыточный химический потенциал i -го компонента раствора.

$$\mu_2^E = G_m^E + c_1 \frac{dG_m^E(c_2)}{dc_2}; \quad (2.12.1)$$

$$\mu_1^E = G_m^E + c_2 \frac{dG_m^E(c_1)}{dc_1} \quad (2.12.2)$$

Таким образом, чтобы знать термодинамические свойства раствора при $T = \text{const}$, достаточно знать зависимость G_m^E от состава. Первой теорией, претендующей на описание G_m^E бинарного раствора, была теория регулярных растворов Гильдебранда (1929г). Очевидно, что функция G_m^E , по определению, должна обращаться в нуль при $c_1 = 1; c_2 = 0$ и при $c_1 = 0; c_2 = 1$. Кроме того, в основу теории положено, что переменные c_1 и c_2 должны входить в выражение функции G_m^E симметрично.

Простейшей функцией, удовлетворяющей поставленным условиям, является функция:

$$G_m^E = Q c_1 c_2, \quad (2.12.3)$$

где $Q = \text{const}$. Постоянная Q называется энергией смешения раствора. Формула (2.12.3) выражает суть теории регулярных растворов. Таким образом, согласно теории регулярных растворов,

$$G_m = c_1 \mu_1^0 + c_2 \mu_2^0 + RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) + Qc_1c_2.$$

Вычислим мольную энтальпию H_m регулярного раствора. Воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m}{T} \right) \right)_p = - \frac{H_m}{T^2}.$$

Очевидно, что

$$H_m^{id} = c_1 \overline{H}_1^0 + c_2 \overline{H}_2^0.$$

Найдем:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m^E}{T} \right) \right)_p = - \frac{Qc_1c_2}{T^2}.$$

Отсюда следует:

$$H_m^E = G_m^E = Qc_1c_2. \quad (2.12.4)$$

Таким образом, избыточная энтальпия регулярного раствора $S_m^E = 0$,
и

$$H_m = c_1 \overline{H}_1^0 + c_2 \overline{H}_2^0 + Qc_1c_2.$$

Найдем избыточный химический потенциал μ_2^E второго компонента регулярного раствора с помощью формул (2.12.1) и (2.12.3).

$$G_m^E = Qc_2(1 - c_2).$$

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} \frac{dG_m^E}{dc_2} &= Q(1 - 2c_2); \\ c_1 \frac{dG_m^E}{dc_2} &= Q(1 - c_2)(1 - 2c_2); \end{aligned}$$

Складывая эту формулу с формулой для G_m^E , получим:

$$\mu_2^E = Q(1 - c_2)^2$$

или

$$\mu_2^E = Qc_1^2. \quad (2.12.5)$$

Аналогично,

$$\mu_1^E = Q c_2^2. \quad (2.12.6)$$

Так как, по определению,

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2;$$

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1,$$

где γ_1 и γ_2 - коэффициенты активности соответствующих компонентов раствора, то

$$\ln \gamma_2 = \frac{Q c_1^2}{RT}; \quad (2.12.7)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{Q c_2^2}{RT}. \quad (2.12.8)$$

В регулярном растворе логарифмы коэффициентов активности компонентов обратно пропорциональны температуре.

Так как избыточная энтропия регулярного раствора тождественно равна нулю, то парциальные избыточные энтропии компонентов этого раствора также равны нулю ($\bar{S}_2^E = 0; \bar{S}_1^E = 0$). Из выражения (2.12.4) следует, что парциальные избыточные энтальпии компонентов равны избыточным химическим потенциалам: $\bar{H}_2^E = \mu_2^E; \bar{H}_1^E = \mu_1^E$. Таким образом,

$$\bar{H}_2^E = Q c_1^2; \quad (2.12.9)$$

$$\bar{H}_1^E = Q c_2^2. \quad (2.12.10)$$

Но избыточные парциальные энтальпии компонентов равны парциальным энтальпиям растворения. Поэтому интегральная мольная энтальпия образования раствора равна:

$$\Delta H_m = Q c_1 c_2, \quad (2.12.11)$$

а парциальные энтальпии растворения компонентов имеют значения:

$$\Delta \bar{H}_2 = Q c_1^2; \quad (2.12.12)$$

$$\Delta \bar{H}_1 = Q c_2^2. \quad (2.12.13)$$

Из последних формул следует:

$$Q = \Delta \bar{H}_2^0 = \Delta \bar{H}_1^0,$$

где $\overline{\Delta H_1^0}$ и $\overline{\Delta H_2^0}$ - энтальпии растворения чистых компонентов при образовании бесконечно разбавленного раствора.

Из выражений (2.12.3) и (2.12.11) следует, что графики зависимости G_m^E и H_m^E от концентрации c_2 симметричны относительно прямой $c_2 = 0,5$. Продифференцируем выражение

$$\Delta H_m = Qc_2(1-c_2)$$

по концентрации c_2 . Получим:

$$\frac{d\Delta H_m}{dc_2} = Q(1 - 2c_2).$$

Приравняем эту производную к нулю и решим соответствующее уравнение относительно c_2 . Полученное решение $c_2 = 0,5$ говорит о том, что экстремальные значения ΔH_m и G_m^E приходятся на концентрацию $c_2 = 0,5$.

Решим вопрос о термодинамической стабильности регулярных растворов. Рассмотрим график зависимости термодинамического потенциала Гиббса бинарного раствора G_m от концентрации c_2 (рис.7, рис.8).

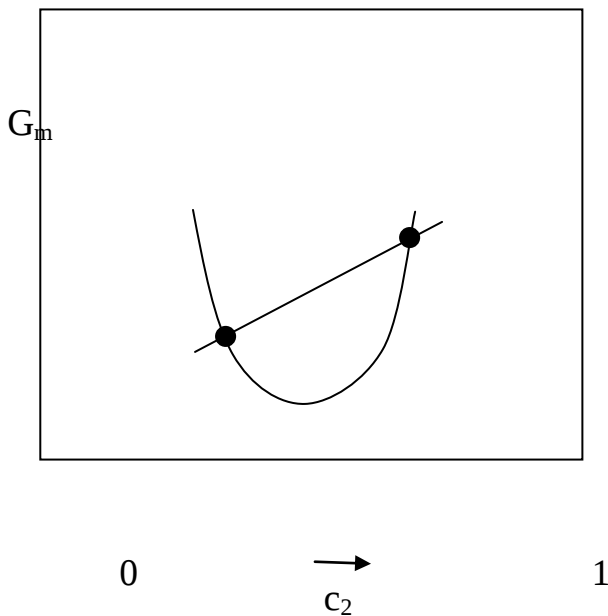


Рис. 7

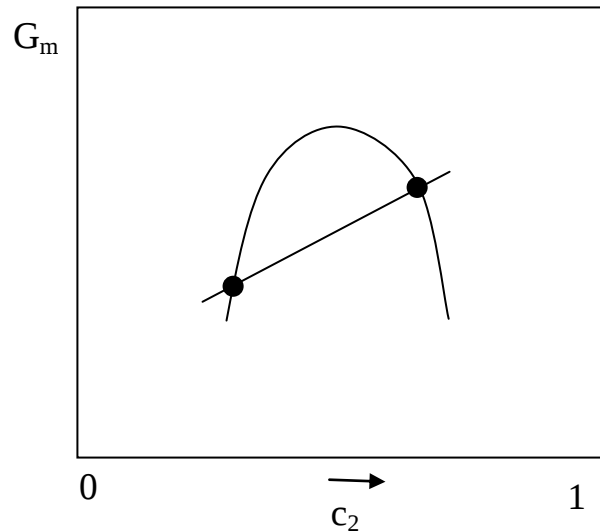


Рис. 8

Возьмем две точки на графике и проведем между ними хорду. Пусть этим точкам соответствуют концентрации c_2' и c_2'' . Рассмотрим механическую смесь двух фаз, составы которых отвечают концентрациям c_2' и c_2'' . Тогда хорда является графиком функции G_m этой механической смеси. В одном из представленных случаев (рис.7) термодинамический потенциал

Гиббса раствора меньше аналогичной величины для механической смеси. В другом случае (рис.8) величина G_m для раствора больше, чем для механической смеси. Но состояние термодинамического равновесия при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ характеризуется минимальным значением G_m . Поэтому в случае, показанном на рис.7, термодинамически устойчивой (стабильной) фазой будет раствор. В случае, показанном на рис.8, термодинамически устойчива механическая смесь, а раствор подвергается распаду. В случае на рис.7 график $G_m(c_2)$ вогнутый, а в случае на рис.8 – выпуклый. Но, как известно из математического анализа, вогнутости отвечает положительное значение второй производной

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} > 0, \quad (2.12.14)$$

а выпуклости – отрицательное значение

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} < 0. \quad (2.12.15)$$

Поэтому неравенство (2.12.14) является условием термодинамической стабильности раствора, а условие (2.12.15) – условием распада растворов. Для жидких растворов распад также называется расслоением.

Представим G_m как функцию концентрации c_2 :

$$G_m = (1 - c_2)\mu_1^0 + c_2\mu_2^0 + RT[(1 - c_2)\ln(1 - c_2) + c_2 \ln c_2] + Qc_2(1 - c_2).$$

Отсюда следует:

$$\frac{dG_m}{dc_2} = \mu_2^0 - \mu_1^0 + RT[\ln c_2 - \ln(1 - c_2)] + Q(1 - 2c_2);$$

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} = RT\left(\frac{1}{c_2} + \frac{1}{1 - c_2}\right) - 2Q$$

или

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} = \frac{RT}{c_1 c_2} - 2Q.$$

Из последнего равенства видно, что при $Q=0$

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} > 0,$$

то есть совершенный раствор всегда термодинамически стабилен. При $Q < 0$, очевидно, выполняется то же самое условие стабильности. Нестабильность раствора возможна только при $Q > 0$ и лишь в случае, когда

$$T < \frac{2Qc_1c_2}{R}.$$

Так как произведение c_1c_2 максимально при $c_1 = c_2 = 0,5$, когда $|c_1c_2| = 0,25$, то распад раствора возможен лишь при

$$T < \frac{Q}{2R}.$$

Значение

$$T_c = \frac{Q}{2R}$$

называется критической температурой распада.

Кривая распада жидкого регулярного раствора на фазовой диаграмме символически показана на рис.9. Для фигуративных точек под кривой распада существуют две жидкие фазы L' и L'' . В точках на кривой распада происходит фазовое превращение: $L \rightarrow L' + L''$. Уравнение кривой распада на рис.9 запишется как

$$T = \frac{2Q}{R}c_2(1 - c_2)$$

или

$$T = \frac{2Q}{R}[0,25 - (c_2 - 0,5)^2].$$

Таким образом, кривая распада в рамках теории регулярных растворов является параболой.

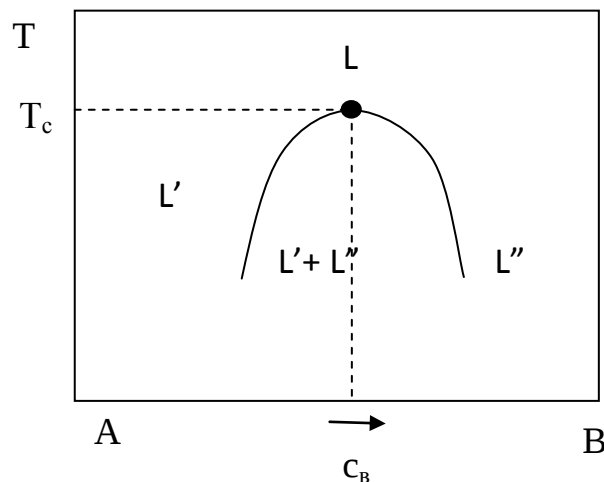


Рис. 9

Теория регулярных растворов легко обобщается на многокомпонентные растворы. Для многокомпонентного раствора вместо формулы (2.12.3) имеем:

$$G_m^E = \sum_{i,j(i < j)} Q_{ij} c_i c_j, \quad (2.12.16)$$

где c_i и c_j - концентрации компонентов i и j соответственно, Q_{ij} - энергии смещения. Сумма в формуле (2.12.16) берется по всем парам компонентов i и j в растворе. Соблюдение условия $i < j$ означает, что имеются ввиду пары различных компонентов, причем каждая пара компонентов учитывается только один раз.

2.13. Статистическая интерпретация теории регулярных растворов

Рассмотрим бинарный твердый раствор, концентрации компонентов которого, выраженные в мольных долях, равны c_1 и c_2 соответственно. Числа атомов компонентов равны n_1 и n_2 . Общее число атомов в растворе $n_1 + n_2$ пусть равно n :

$$n = n_1 + n_2$$

Координационное число решетки, то есть число ближайших соседних узлов решетки по отношению к каждому узлу пусть равно z . Рассмотрим пары ближайших друг к другу узлов решетки. Пусть P_{ij} - число таких пар, у которых один узел занят атомом компонента i , а другой узел – атомом компонента j , где $i=1;2$ и $j=1;2$. Таким образом, имеем P_{12}, P_{11}, P_{22} - числа пар соответствующих сортов. Геометрические вероятности того, что узел решетки будет занят атомом соответствующего компонента равны мольным долям c_1 и c_2 . При этом вероятности заполнения атомами соседних узлов решетки будем считать вероятностями независимых событий. Это значит, что корреляционные эффекты в распределении атомов по узлам решетки полностью игнорируются. На основании теорем сложения и умножения вероятностей находим вероятности образования пар узлов типов 1-2, 1-1 и 2-2. Эти вероятности соответственно равны $2c_1 c_2, c_1^2$ и c_2^2 . Сумма этих вероятностей $(c_1 + c_2)^2 = 1$.

Общее число пар узлов в решетке $zn/2$. Числа P_{12}, P_{11}, P_{22} найдем как математические ожидания этих величин. Отсюда имеем:

$$P_{12} = zn c_1 c_2; \quad P_{11} = \frac{1}{2} znc_1^2; \quad P_{22} = \frac{1}{2} znc_2^2$$

Пусть энергии пар атомов типа 1-2, 1-1 и 2-2 равны соответственно u_{12}, u_{11}, u_{22} . Тогда энергия раствора U составит:

$$U = znc_1c_2u_{12} + \frac{1}{2}znc_1^2u_{11} + \frac{1}{2}znc_2^2u_{22} \quad (2.13.1)$$

Энергии чистых компонентов U_1 и U_2 равны:

$$U_1 = \frac{zn_1}{2}u_{11}; U_2 = \frac{zn_2}{2}u_{22}; \quad (2.13.2)$$

Пусть энергия образования раствора

$$\Delta U = U - U_1 - U_2 \quad (2.13.3)$$

Из формул (2.13.1)-(2.13.3) получаем:

$$\Delta U = \frac{znc_1c_2}{2}(2u_{12} - u_{11} - u_{22}).$$

Введем обозначение:

$$h = u_{11} + u_{22} - 2u_{12}.$$

Пусть имеем бесконечно разбавленный раствор компонента 2 в растворителе 1. Пусть этот раствор содержит всего два атома примеси, первоначально удаленные друг от друга. Будем эти атомы сближать до тех пор, пока не образуется пара типа 2-2. При этом атом растворителя, изначально образующий пару 1-2, сближится с таким же атомом растворителя, и эти атомы образуют пару типа 1-1. В результате всего процесса исчезнут две пары типа 1-2. Поэтому h представляет собой энергию сближения двух атомов примеси в бесконечно разбавленном растворе.

В итоге имеем:

$$\Delta U = -\frac{znh}{2}c_1c_2.$$

Пусть $n=N_A$, то есть количество раствора равно молю. Тогда

$$\Delta U_m = -\frac{zN_A h}{2}c_1c_2.$$

Обозначим:

$$Q = -\frac{zN_A h}{2}. \quad (2.13.4)$$

При давлении $P=0$ в рассмотренной модели $\Delta U_m = \Delta H_m$, то есть энтальпия образования моля раствора равна:

$$\Delta H_m = Q c_1 c_2,$$

что совпадает с результатом (2.12.11) теории регулярных растворов. Формула (2.13.4) раскрывает микроскопический смысл энергии смещения Q .

Рассматривая экспериментальные данные по энтальпиям образования раствора ΔH_m , можно прийти к выводу, что величина $N_A |h|$ имеет порядок RT при температурах эксперимента. Это означает, что величина $|h|$ имеет порядок $k_B T \left(|h| / k_B T \sim 1 \right)$. Но из статистической физики известно, что игнорировать корреляционные эффекты допустимо лишь при условии:

$$\frac{|h|}{k_B T} \ll 1. \quad (2.13.5)$$

Поэтому интерпретация теории регулярных растворов, соответствующая формуле (2.13.4), противоречит данным по термодинамике сплавов.

Во второй половине 20 века физики, изучая ближний порядок в сплавах методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей и медленных нейтронов, пришли к выводу, что межатомное взаимодействие в сплавах не ограничивается взаимодействием только между соседними атомами. Взаимодействуют также атомы, находящиеся на значительно больших расстояниях друг от друга. Рассмотрим произвольный узел кристаллической решетки. Координационными сферами этого узла называются совокупности узлов, занимающих кристаллографически эквивалентные положения относительно рассматриваемого узла, то есть такие положения, которые переходят друг в друга при преобразованиях симметрии решетки, оставляющих неподвижным рассматриваемый узел. Расстояние всех узлов координационной сферы от этого начального узла одинаковы и равны радиусу координационной сферы. Координационные сферы узла нумеруются натуральными числами так, чтобы большему номеру отвечала координационная сфера не меньшего радиуса. Первая или ближайшая координационная сфера соответствует ближайшему окружению узла решетки другими узлами.

В предыдущем рассмотрении величина h соответствовала взаимодействию между атомами, находящимися в ближайших друг к другу узлах решетки, называемому взаимодействием в первой координационной сфере. Аналогичная величина h_k , соответствующая межатомному взаимодействию в k -й координационной сфере, называется значением потенциала сближения

атомов примеси в бесконечно разбавленном растворе для k -й координационной сферы. Последовательность значений

$$\{h_k\}_{k \geq 1} = \{h_k\}$$

назовем потенциалом сближения атомов примеси в бесконечно разбавленном растворе. Наибольшее значение радиуса координационной сферы, для которой $h_k \neq 0$, назовем радиусом действия потенциала $\{h_k\}$ или радиусом взаимодействия.

Для приведенного выше в этом параграфе рассмотрения радиус взаимодействия соответствовал одной ближайшей координационной сфере. Такую модель можно назвать моделью взаимодействия минимального радиуса. Обобщим теперь рассмотренную модель на случай радиуса взаимодействия, соответствующего нескольким координационным сферам. Пусть число узлов решетки в k -ой координационной сфере некоторого произвольного узла равно z_k . Назовем число z_k координационным числом для k -ой координационной сферы. Легко понять, что для обобщенной модели все выводы теории регулярных растворов остаются в силе. Однако формула (2.13.4) для энергии смещения переписется в виде:

$$Q = -\frac{N_A}{2} \sum_k z_k h_k, \quad (2.13.6)$$

где сумма берется по всем координационным сферам. Очевидно, что если разрешить радиусу взаимодействия увеличиваться до бесконечности, то к потенциалу $\{h_k\}$ следует предъявить требование абсолютной сходимости ряда

$$\sum_{k=1}^{\infty} z_k h_k.$$

Потенциалы $\{h_k\}$, удовлетворяющие этому требованию, называются короткодействующими. Теория регулярных растворов применима только для короткодействующих потенциалов $\{h_k\}$. Требованию короткодействия удовлетворяют потенциалы $\{h_k\}$ во всех металлических сплавах.

Теперь условие (2.13.5) допустимости игнорирования корреляционных эффектов переписется следующим образом:

$$\frac{|h_k|}{k_B T} \ll 1. \quad (2.13.7)$$

для любого k .

Пусть величина Q для раствора велика. Но для достаточно большого радиуса взаимодействия возможно, что значения потенциала h_k достаточно малы и удовлетворяют условию (2.13.7). Поэтому допущение взаимодействия в нескольких координационных сферах снимает отмеченное выше противоречие между теорией регулярных растворов и большими экспериментальными значениями энтальпий образования металлических сплавов.

2.14. Теория субрегулярных растворов

Теория регулярных растворов находится в противоречии с экспериментальными данными по термодинамике бинарных сплавов так же и в том отношении, что она предсказывает симметрию графика зависимости $H_m(c_2)$ относительно прямой $c_2 = 0,5$ и экстремум функции $H_m(c_2)$, приходящийся на концентрацию $c_2 = 0,5$, тогда как экспериментальные кривые $H_m(c_2)$ такой симметрией не обладают. Это противоречие не может быть снято ни учетом корреляционных эффектов в сплаве, ни теорией распределенного потенциала («размазанного взаимодействия»), представленной в предыдущем параграфе. Для того чтобы разрешить указанное противоречие, Харди в 1953 году предложил модификацию теории регулярных растворов, названную им теорией субрегулярных растворов. Идея состоит в том, чтобы представить энергию смещения раствора Q как линейную функцию концентрации:

$$Q = Q_2 c_1 + Q_1 c_2$$

или

$$Q = Q_2 + (Q_1 - Q_2)c_2.$$

Таким образом,

$$G_m^E = [Q_2 + (Q_1 - Q_2)c_2]c_1c_2,$$

где $Q_1 = \text{const}, Q_2 = \text{const}$.

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} H_m^E &= G_m^E; & S_m^E &= 0; \\ Q_2 &= \Delta \overline{H}_2^0; & Q_1 &= \Delta \overline{H}_1^0, \end{aligned}$$

где $\Delta \overline{H}_2^0$ - начальное значение парциальной энтальпии растворения второго компонента, то есть парциальная энтальпия растворения второго компонен-

та в первом с образованием бесконечно разбавленного раствора; $\overline{\Delta H_1^0}$ - начальное значение парциальной энтальпии растворения первого компонента.

Физический смысл теории субрегулярных растворов, возможно, состоит в учете трехчастичного взаимодействия. Теория регулярных растворов ограничивается учетом парного взаимодействия. Потенциал $\{h_k\}$ является парным потенциалом. Однако, возможно, что в энергию раствора помимо парного потенциала вносит вклад трехчастичный потенциал $\{h_{ijk}\}$, где i, j, k - номера координационных сфер.

Естественно, в теории субрегулярных растворов экстремальное значение ΔH_m и G_m^E , а также максимальное значение температуры, при которой становится возможным распад раствора, T_c уже не приходится на сплав эквивалентного состава.

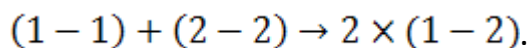
Теория субрегулярных растворов рассматривается как эмпирическое улучшение теории регулярных растворов. Эта теория, как и теория регулярных растворов, полностью игнорирует корреляционные эффекты. Обе теории сохраняют свое прикладное значение и на сегодняшний день.

2.15. Квазихимическая теория

Корреляционные эффекты суть эффекты ближнего порядка. В конце 20-х и в начале 30-х годов теории термодинамических свойств упорядоченных и неупорядоченных сплавов, а также теории дальнего порядка в упорядоченных сплавах развивались без учета корреляционных эффектов. Под дальним порядком понимается распределение атомов компонентов по различным подрешеткам решетки раствора. Упорядоченные сплавы называют также сверхструктурами. В упорядоченных сплавах существует дальний порядок. В неупорядоченных сплавах дальний порядок отсутствует. Теории дальнего порядка без учета корреляционных эффектов впервые были развиты Горским (1928 г.), а также Бреггом и Вильямсом (1934г.). Термодинамическая теория неупорядоченных растворов в виде теории регулярности предложена Гильдебрандом (1929г.). Модель межатомного взаимодействия минимального радиуса противоречит экспериментальным данным по термодинамике неупорядоченных сплавов, а также данным по дальнему порядку в упорядоченных сплавах в случае, если игнорировать в теориях корреляционные эффекты. Поэтому в 1935 году были предложены простейшие методы учета корреляционных эффектов в бинарных сплавах. С одной стороны, это метод Бете, с другой стороны, это квазихимическая теория Гуг-

генгейма. Результаты обоих методов совпадают, но метод Бете в настоящее время представляет лишь исторический интерес.

Квазихимическая теория опирается на каноническое распределение Гиббса в статистической механике. Теория получила свое название, так как из этой теории следует возможность рассмотрения пар атомов в соседних узлах решетки разных типов (1-1, 2-2, 1-2) как отдельных молекул, представляющих идеальный раствор. При этом бинарный твердый раствор рассматривается в модели взаимодействия минимального радиуса. Для чисел соответствующих пар атомов в растворе P_{12} , P_{11} и P_{22} составим выражение, отвечающее константе равновесия процесса:



Выражение это запишется:

$$\frac{P_{12}^2}{P_{11}P_{22}}.$$

Это выражение в состоянии термодинамического равновесия принимает постоянное значение, представляющее собой константу равновесия $K_p(T)$.

Энтальпия образования двух пар соседних атомов типа (1-2) из пары атомов типа (1-1) и пары атомов (2-2) постоянна и равна (-h). Поэтому, на основании уравнения Вант-Гоффа,

$$K_p(T) = K_p^0 \exp\left(\frac{h}{k_B T}\right), \quad (2.15.1)$$

где K_p^0 - значение константы при $T \rightarrow \infty$. На основании выкладок из параграфа 2.13, получим $K_p^0 = 4$.

С помощью выражения (2.15.1) можно найти равновесные значения чисел пар P_{12} , P_{11} и P_{22} . Затем найдем равновесное значение энтальпии раствора Н. После этого, интегрируя уравнение Гиббса-Гельмгольца, можно вычислить избыточный термодинамический потенциал Гиббса раствора G^E . Дифференцируя G^E по числу молей компонентов, найдем избыточные химические потенциалы компонентов μ_1^E и μ_2^E . Деля избыточные потенциалы на величину RT , будем иметь выражение для логарифмов коэффициен-

тов активности компонентов в растворе $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$. Запишем итоговый результат для $\ln \gamma_2$:

$$\ln \gamma_2 = -\frac{z}{2} \ln \frac{c_2^2}{c_2 - \frac{z}{2\varepsilon_2^{(2)}} \left\{ 1 - \left[1 - 4 \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z} c_2 (1 - c_2) \right]^{1/2} \right\}}, \quad (2.15.2)$$

где z – координационное число решетки,

$$\varepsilon_2^{(2)} = z \left[1 - \exp \left(-\frac{h}{k_B T} \right) \right]. \quad (2.15.3)$$

Здесь использована нормировка: $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $c_2 \rightarrow 0$.

Разложим $\ln \gamma_2$ в ряд Тейлора по степеням концентрации c_2 :

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \sum_{n=1}^{\infty} J_n^{(2)} c_2^n, \quad (2.15.4)$$

где γ_2^0 – начальное значение коэффициента активности примеси 2 (в бесконечно разбавленном растворе этой примеси в растворителе 1), $J_n^{(2)}$ – термодинамический параметр взаимодействия n -го порядка. Разложение (2.15.4) называется основным разложением термодинамики малоконцентрированных бинарных сплавов. Это разложение введено в рассмотрение Люписом и Эллиотом в 1966 году. Как известно из математического анализа, коэффициенты ряда Тейлора определяются формулой

$$J_n^{(2)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \ln \gamma_2}{d c_2^n} \right|_{c_2 \rightarrow 0},$$

где

$$\left. \frac{d^n \ln \gamma_2}{d c_2^n} \right|_{c_2 \rightarrow 0} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{d^n \ln \gamma_2}{d c_2^n}.$$

Дифференцируя выражение (2.15.2) и применяя правило Лопиталья для раскрытия неопределенностей, находим выражение для термодинамических параметров взаимодействия, отвечающее квазихимическому приближению:

$$J_1^{(2)} = \varepsilon_2^{(2)}; \quad (2.15.5)$$

$$J_2^{(2)} = \frac{3}{2z} (\varepsilon_2^{(2)})^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_2^{(2)}; \quad (2.15.6)$$

$$J_3^{(2)} = \frac{10}{3z^2} (\varepsilon_2^{(2)})^3 - \frac{2}{z} (\varepsilon_2^{(2)})^2; \quad (2.15.7)$$

$$J_4^{(2)} = \frac{35}{4z^3} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^4 - \frac{15}{2z^2} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^3 + \frac{3}{4z} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^2. \quad (2.15.8)$$

Выражения (2.15.5) и (2.15.6) впервые получены Люписом и Эллиотом (1966г.). Выражения (2.15.7) и (2.15.9) получены позднее (1980г.)

Квазихимическая теория, даже в рамках рассматриваемой модели парного взаимодействия минимального радиуса, является приближенной. Корреляционные эффекты в ней учитываются лишь приближенно, так как пары соседних атомов фактически не образуют идеальный раствор. Образование различных пар соседних атомов фактически не является независимыми событиями. Расчеты точными методами статистической механики показывают, что формула (2.15.5) действительно точна в рамках рассматриваемой физической модели, а формулы (2.15.6) – (2.15.8) всего лишь приближенные. Точность этих формул улучшается, когда энергия h стремится к нулю.

При

$$\frac{h}{k_B T} \rightarrow 0 \quad (2.15.9)$$

формула (2.15.2) переходит в формулу (2.12.7) теории регулярных растворов. Это показывает, что квазихимическая теория является обобщением и уточнением теории регулярных растворов. Теория регулярных растворов является приближением квазихимической теории на случай слабого межатомного взаимодействия и высоких температур.

Более строгая с точки зрения статистической механики теория для физической модели, рассмотренной выше в настоящем параграфе, предложена Кирквудом в 1938 году. Эта теория ограничивается случаем, когда $h/k_B T$ достаточно мало. Кирквуд рассмотрел разложения термодинамического потенциала Гиббса в ряд Тейлора по степеням величины $h/k_B T$, то есть в ряд по отрицательным степеням температуры. Он нашел математически строгий метод вычисления коэффициентов этого разложения, называемый методом моментов Кирквуда. Метод моментов Кирквуда был обобщен Бадалян и Хачатурян (1970г.) на случай межатомного взаимодействия произвольного радиуса, а также на случай упорядоченного раствора, когда кристаллическая решетка состоит из двух подрешеток, причем для этих подрешеток различны вероятности попадания в них атомов любого компонента раствора. Результаты метода моментов Кирквуда и квазихимической теории согласуются при выполнении условия (2.15.9). Для сильного меж-

атомного взаимодействия или для низких температур эти результаты различны, что говорит о приближенности квазихимической теории.

В заключение следует также упомянуть о методе вариации кластеров Киучи (1951г.). Подробное изложение всех этих методов статистической механики выходит за рамки настоящего пособия.

2.16. Атермальные растворы

В предыдущих параграфах рассматривались некоторые модели растворов, для которых избыточная энтропия равна нулю. Такими были идеальные растворы, регулярные и субрегулярные растворы. Однако существуют также модели растворов, для которых избыточная энтальпия равна нулю. Допустим, что коэффициенты активности обоих компонентов раствора не зависят от температуры. Тогда

$$H_m^E - TS_m^E = RT(c_1 \ln \gamma_1 + c_2 \ln \gamma_2)$$

Это может реализовываться при $H_m^E = 0$; $S_m^E = \text{const.}$ Такие растворы называются атермальными.

В предыдущих параграфах рассматривались твердые растворы, в которых атомы всех компонентов занимают узлы кристаллической решетки. Такие растворы называют растворами замещения. В настоящем параграфе рассмотрим растворы, в которых атомы одного компонента занимают все узлы решетки, а атомы другого компонента занимают какие-то междоузлия определенного типа. Например, в гранецентрированной кубической (ГЦК) и объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетках существуют октаэдрические и тетраэдрические междоузлия. Октаэдрические междоузлия окружены шестью узлами решетки. Тетраэдрические междоузлия окружены четырьмя узлами решетки. Октаэдрические междоузлия ГЦК решетки расположены в центре элементарной ячейки и в серединах ребер этой ячейки. Октаэдрические междоузлия ОЦК решетки расположены в центрах граней и в серединах ребер элементарной ячейки. Тетраэдрические междоузлия ГЦК решетки расположены внутри элементарной ячейки в серединах отрезков, соединяющих центр кубической ячейки с вершинами куба. Тетраэдрические междоузлия ОЦК решетки расположены на гранях элементарных ячеек в серединах перпендикуляров, опущенных из центра грани на ребра, принадлежащие той же грани.

Рассмотрим междоузлия, в которых могут располагаться атомы компонента внедрения. Пусть на узел приходится β таких междоузлий. Пусть

атомы, внедренные в междоузлия, не взаимодействуют между собой. Пусть число атомов компонента замещения равно n_1 , а число атомов компонента внедрения n_2 . Тогда энтропия раствора

$$S = k_B \ln \frac{(\beta n_1)!}{n_2! (\beta n_1 - n_2)!}$$

не зависит от температуры. Энтропия идеального раствора, естественно, не зависит от температуры:

$$S_m^{id} = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2).$$

Поэтому S_m^E также не зависит от температуры. В силу отсутствия взаимодействия между внедренными атомами $H_m^E = 0$. Поэтому коэффициенты активности обоих компонентов γ_1 и γ_2 не зависят от температуры. Рассматриваемая модель дает пример атермального раствора.

Другой пример атермального раствора представляют растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных растворителях. Энтальпии растворения при этом очень малы, но избыточные энтропии значительны. Энтропийные эффекты связаны с большим числом вариантов расположения звеньев полимеров друг относительно друга, то есть с конфигурационными эффектами.

2.17. Малоцентрированные бинарные сплавы

Рассмотрим бинарный сплав. Растворитель будем нумеровать номером 1, а примесь – номером 2. Концентрация растворителя пусть будет c_1 , а концентрация примеси пусть будет c_2 . Рассмотрим основное разложение термодинамики малоцентрированных бинарных сплавов (2.15.4):

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \sum_{n=1}^{\infty} J_n^{(2)} c_2^n,$$

где γ_2 – коэффициент активности примеси в растворе. Значение γ_2^0 коэффициента активности примеси в бесконечно разбавленном растворе определяется выбором стандартного состояния. Значение термодинамических параметров взаимодействия $J_n^{(2)}$ определяется структурой и межатомным взаимодействием в растворе. Общая идея разложения величины $\ln \gamma_2$ в ряд по степеням концентраций принадлежит Вагнеру (1952 г.). Разложение (2.15.4), как говорилось выше, введено в рассмотрение Люписом и Эллиотом (1966 г.). Под малоцентрированными понимаются сплавы, для которых сходится разложение (2.15.4). Термодинамический параметр взаимодействия

первого порядка называется также вагнеровским параметром взаимодействия. Для термодинамического параметра взаимодействия первого порядка Вагнером предложено обозначение $J_1^{(2)} = \varepsilon_2^{(2)}$. Для термодинамического параметра взаимодействия второго порядка Люпис и Эллиот (1966 г.) предложили обозначение $J_2^{(2)} = \rho_2^{(2)}$. Для параметра взаимодействия третьего порядка позднее было предложено обозначение $J_3^{(2)} = \zeta_2^{(2)}$. Таким образом, разложение (2.15.4) можно переписать в виде

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \varepsilon_2^{(2)} c_2 + \rho_2^{(2)} c_2^2 + \zeta_2^{(2)} c_2^3 + \dots$$

Одно из преимуществ использования разложения (2.15.4) состоит в том, что термодинамические параметры взаимодействия могут быть вычислены точными методами статистической механики для моделей, имеющих большое значение в статистической теории сплавов. Так, для модели, используемой в квазихимической теории, получаются математически строгие результаты, выражающие термодинамические параметры взаимодействия второго и третьего порядков через вагнеровский параметр взаимодействия. Для твердых растворов замещения эти формулы имеют вид:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{\tau}{2z^2} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^3 + \frac{3}{2z} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_2^{(2)}, \quad (2.17.1)$$

где τ - число узлов решетки, соседних по отношению к каждому из двух соседних между собой узлов;

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(2)} = & -\frac{\tau\Omega}{6z^5} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^6 + \frac{\tau(\tau-1)}{z^4} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^5 + \frac{-\Lambda + 8z\tau + z^2 - z}{2z^4} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^4 \\ & + \frac{10-7\tau}{3z^2} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^3 - \frac{2}{z} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^2, \end{aligned} \quad (2.17.2)$$

где Ω - число узлов решетки, соседних по отношению к каждому из трех узлов, являющихся ближайшими соседями друг по отношению к другу попарно;

$$\Lambda = \sum_{i=1}^{\infty} z_i \tau_{i11}^2. \quad (2.17.3)$$

В формуле (2.17.3) τ_{i11} - число узлов решетки, соседних по отношению к каждому из двух узлов, один из которых находится в i -й координационной сфере другого; z_i - координационное число для i -й координационной сферы.

Вагнеровский параметр взаимодействия в формулах (2.17.1) и (2.17.2) определяется формулой (2.15.3). Сравнивая полученные в точной математи-

ческой теории результаты (2.17.1) и (2.17.2) с соответствующими формулами квазихимической теории (2.15.6) и (2.15.7), приходим к следующим выводам. Результат квазихимической теории для вагнеровского параметра взаимодействия является точным в рамках рассматриваемой физической модели. Для параметра взаимодействия второго порядка точный результат содержит дополнительный член

$$\frac{\tau}{2z^2} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^3$$

по сравнению с соответствующим результатом квазихимической теории (2.15.6). Этим членом можно пренебречь при $h \rightarrow 0$, когда $\varepsilon_2^{(2)} \rightarrow 0$.

Для параметра взаимодействия третьего порядка точный результат содержит дополнительные члены четвертой, пятой и шестой степеней по величине $\varepsilon_2^{(2)}$, а также дополнительный член третьей степени

$$-\frac{7\tau}{3z^2} \left(\varepsilon_2^{(2)} \right)^3$$

по сравнению с формулой (2.15.7), получаемой в квазихимической теории. Этими членами также можно пренебречь при $\varepsilon_2^{(2)} \rightarrow 0$. Таким образом, приходим к выводу, что квазихимическая теория является приближенной теорией, применение которой оправдано только при высоких температурах или слабом межатомном взаимодействии.

Формулы (2.15.3), (2.17.1) и (2.17.2) могут быть получены различными строгими методами статистической механики, наиболее известным из которых является метод групповых разложений, предложенный Майером (1939 г.). Формулы (2.15.3) и (2.17.1) получены в 1973 году, формула (2.17.2) – в 1990 году.

Таким же образом были получены формулы для малоцентрированных твердых растворов внедрения в модели, аналогичной рассмотренной. Пусть h – энергия образования пары внедренных атомов, занимающих соседние междоузлия решетки. Пусть z^* – координационное число пространственной решетки, образованной междоузлиями. Введем обозначение:

$$\varepsilon = 1 - \exp \left(-\frac{h}{k_B T} \right).$$

Тогда вагнеровский параметр взаимодействия для такого раствора выразится формулой:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{1 + \beta}{\beta} + \frac{z^*}{\beta} \varepsilon, \quad (2.17.4)$$

где β – число междоузлий, приходящееся на узел решетки.

$$\rho_2^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \beta}{\beta} \right)^2 + \frac{z^* \tau^*}{2\beta^2} \varepsilon^3 + \frac{3z^*}{2\beta^2} \varepsilon^2 + \frac{z^*}{\beta} \varepsilon, \quad (2.17.5)$$

где τ^* – параметр, аналогичный τ для пространственной решетки, образованной междоузлиями. Каждая из формул (2.17.4) и (2.17.5) содержит атермальную составляющую в виде первого члена. Эти формулы были получены в 1973 году.

Тогда же в статистической термодинамике сплавов были получены формулы для термодинамических параметров взаимодействия первого и второго порядков в твердых растворах в более общей модели, а именно, в модели парного взаимодействия произвольного, но конечного радиуса. Эти формулы выражают указанные параметры через потенциал $\{h_i\}$, где i – номер координационной сферы. Позднее в этой более общей модели были получены формулы для параметра взаимодействия третьего (1990 г.), а также четвертого и пятого порядков (1998, 2002 гг.). Формула для параметра взаимодействия второго порядка была обобщена также с учетом потенциала трехчастичного взаимодействия $\{h_{ijk}\}$ (1983 г.).

Под малоконцентрированными понимают растворы, для которых сходится разложение (2.15.4), то есть концентрация c_2 которых не превосходит радиуса сходимости разложения.

При достаточно малых концентрациях примеси можно разложить в ряд по степеням концентрации c_2 парциальные избыточные термодинамические функции примеси: энтальпию $\overline{H}_2^E$ и энтропию $\overline{S}_2^E$.

$$\overline{H}_2^E = \text{const} + \eta_2^{(2)} c_2 + \lambda_2^{(2)} c_2^2 + \dots; \quad (2.17.6)$$

$$\overline{S}_2^E = \text{const} + \sigma_2^{(2)} c_2 + \dots, \quad (2.17.7)$$

где $\eta_2^{(2)}$ и $\lambda_2^{(2)}$ – энтальпийные параметры первого и второго порядков соответственно, $\sigma_2^{(2)}$ – энтропийный параметр первого порядка. Радиусы сходимости разложений (2.17.6) и (2.17.7) могут отличаться от радиуса сходимости разложения (2.15.4).

Очевидно, что

$$RT\varepsilon_2^{(2)} = \eta_2^{(2)} - T \sigma_2^{(2)}.$$

Отсюда следует:

$$\sigma_2^{(2)} = \frac{\eta_2^{(2)}}{T} - R\varepsilon_2^{(2)} \quad (2.17.8)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца вытекает дифференциальное соотношение между вагнеровским параметром взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$ и энтальпийным параметром первого порядка $\eta_2^{(2)}$:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_2^{(2)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\eta_2^{(2)}}{RT^2}. \quad (2.17.9)$$

Найдем производную в левой части формулы (2.17.9), соответствующую формуле (2.15.3). Получим:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_2^{(2)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{zh}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right). \quad (2.17.10)$$

Подставив результат (2.17.10) в формулу (2.17.9), находим:

$$\eta_2^{(2)} = zhN_A \exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right).$$

Из выражения (2.15.3) следует:

$$\exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right) = 1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z}.$$

Отсюда

$$\frac{h}{k_B T} = -\ln\left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z}\right).$$

В итоге имеем:

$$\eta_2^{(2)} = -zRT \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z}\right) \ln\left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z}\right). \quad (2.17.11)$$

Посмотрим, как формулы (2.15.3), (2.17.1), (2.17.2) и (2.17.11) согласуются с формулами, следующими из теории регулярных растворов. Согласно формуле (2.12.7) для теории регулярных растворов

$$\ln \gamma_2 = \frac{Q}{RT} (1 - c_2)^2.$$

Отсюда следует, что в теории регулярных растворов

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{(2)} &= -\frac{2Q}{RT}; \\ \rho_2^{(2)} &= \frac{Q}{RT}; \end{aligned} \quad (2.17.12)$$

$$\zeta_2^{(2)} = 0$$

и все параметры взаимодействия порядка выше второго равны нулю;

$$\eta_2^{(2)} = -2Q$$

Таким образом,

$$\rho_2^{(2)} = -\frac{1}{2}\varepsilon_2^{(2)}. \quad (2.17.13)$$

Итак, в формуле (2.17.1) последний член соответствует теории регулярных растворов, а сумма двух последних членов – квазихимической теории. В формуле (2.17.2) нет ни одного члена, соответствующего теории регулярных растворов, а все члены соответствуют более высоким приближениям. В формуле (2.15.3) при выполнении условия (2.15.9) вагнеровский параметр взаимодействия есть бесконечно малая величина, эквивалентная более простой бесконечно малой:

$$\varepsilon_2^{(2)} \sim \frac{zh}{k_B T}.$$

С учетом формулы (2.13.4) имеем:

$$\varepsilon_2^{(2)} \sim -\frac{2Q}{RT},$$

что согласуется с формулой (2.17.12).

Из формулы (2.17.12) вытекает, что в теории регулярных растворов

$$\eta_2^{(2)} = RT\varepsilon_2^{(2)}. \quad (2.17.14)$$

С другой стороны, при выполнении условия (2.15.9)

$$\ln\left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z}\right)$$

есть бесконечно малая величина, эквивалентная величине $(-\varepsilon_2^{(2)}/z)$. При этом из формулы (2.17.11) следует:

$$\eta_2^{(2)} \sim RT\varepsilon_2^{(2)}.$$

Это означает, что при слабом взаимодействии или при высоких температурах формулы математически строгой теории для термодинамических параметров взаимодействия и энтальпийных параметров переходят в формулы теории регулярных растворов.

Рассмотрим вопрос о термодинамической зависимости вагнеровского параметра взаимодействия. Локально, то есть в окрестности некоторой температуры, этот вопрос легко решается в рамках феноменологической термодинамики. Из дифференциального соотношения (2.17.9) следует, что, если

знаки вагнеровского параметра взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$ и энтальпийного параметра $\eta_2^{(2)}$ совпадают, то величина $|\varepsilon_2^{(2)}|$ убывает с увеличением температуры. Если знаки параметров $\varepsilon_2^{(2)}$ и $\eta_2^{(2)}$ различны, то $|\varepsilon_2^{(2)}|$ уменьшается с ростом температуры. Для рассмотренной выше модели твердого раствора с парным взаимодействием минимального радиуса зависимость энтальпийного параметра $\eta_2^{(2)}$ от вагнеровского параметра взаимодействия определяется формулой (2.17.11). Из этой формулы следует, что знаки параметров $\varepsilon_2^{(2)}$ и $\eta_2^{(2)}$ совпадают. Поэтому $|\varepsilon_2^{(2)}|$ в рассмотренной модели монотонно уменьшается с температурой. Асимптотика температурной зависимости вагнеровского параметра взаимодействия при $T \rightarrow \infty$ выражается формулой (2.17.12), то есть $\varepsilon_2^{(2)}$ при $T \rightarrow \infty$ монотонно стремится к нулю обратно пропорционально температуре. Знаки параметров $\varepsilon_2^{(2)}$ и $\eta_2^{(2)}$ с изменением температуры не меняются. Характер температурной зависимости вагнеровского параметра взаимодействия, согласно формуле (2.15.3), показан на рис. 10. Кривая 1 на рис.10 соответствует случаю $h > 0$, а кривая 2 – случаю $h < 0$. Заметим, что в рассмотренной модели, согласно формуле (2.15.3), величина вагнеровского параметра взаимодействия ограничена сверху: $\varepsilon_2^{(2)} \leq z$, причем равенство $\varepsilon_2^{(2)} = z$ возможно лишь при $T = 0$.

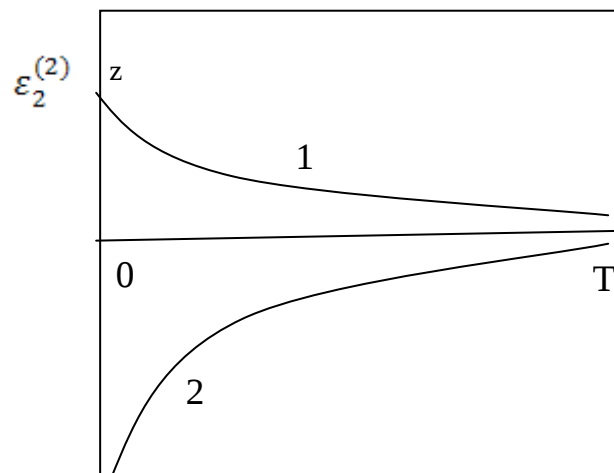


Рис. 10

Представляет интерес исследовать зависимость энтальпийного параметра $\eta_2^{(2)}$ от вагнеровского параметра взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$ при $T = \text{const}$, выражающуюся формулой (2.17.11). Продифференцируем эту формулу два раза. Получим:

$$\frac{d\eta_2^{(2)}}{d\varepsilon_2^{(2)}} = RT \left[1 + \ln \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{z} \right) \right];$$

$$\frac{d^2\eta_2^{(2)}}{d(\varepsilon_2^{(2)})^2} = \frac{RT}{\varepsilon_2^{(2)} - z}.$$

Так как в рассматриваемой модели $\varepsilon_2^{(2)} < z$, то при $T > 0$ вторая производная оказывается всюду отрицательна, то есть кривая зависимости $\eta_2^{(2)}$ от $\varepsilon_2^{(2)}$ направлена всюду выпуклостью вверх. Приравняем нулю первую производную и найдем корень этой производной:

$$\varepsilon_2^{(2)} = z \left(1 - \frac{1}{e} \right),$$

где e – основание натуральных логарифмов. При этом значении $\varepsilon_2^{(2)}$ в силу отрицательности второй производной имеем максимум величины энтальпийного параметра:

$$\max \eta_2^{(2)} = \frac{zRT}{e}.$$

Характер зависимости $\eta_2^{(2)}(\varepsilon_2^{(2)})$, соответствующий формуле (2.17.11), представлен на рис. 11, где абсцисса

$$a = z \left(1 - \frac{1}{e} \right),$$

и ордината

$$b = \frac{zRT}{e}$$

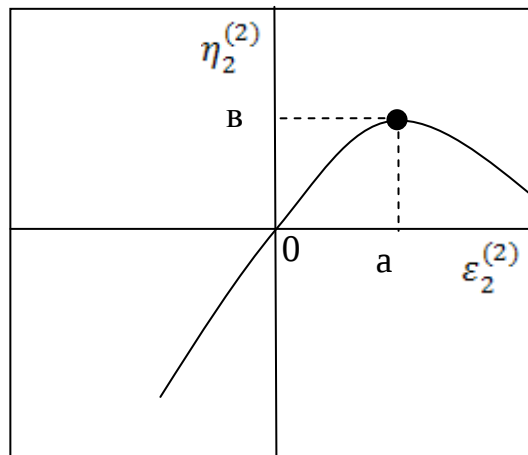


Рис. 11

Далее рассмотрим зависимость коэффициента активности γ_1 , растворителя от концентрации примеси c_2 . Запишем уравнение Гиббса-Дюгема применительно к избыточным химическим потенциалам компонентов

$$c_1 d\mu_1^E + c_2 d\mu_2^E = 0.$$

Разделив это уравнение на RT , получим:

$$c_1 d \ln \gamma_1 + c_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Отсюда следует:

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{c_2}{1-c_2} d \ln \gamma_2,$$

Интегрируя это равенство, находим:

$$\ln \gamma_1 = - \int_{c_2=0}^{c_2} \frac{c_2}{1-c_2} d \ln \gamma_2, \quad (2.17.15)$$

где за стандартное состояние принят чистый растворитель. Для малоконцентрированного сплава можно воспользоваться разложением (2.15.4) и написать:

$$d \ln \gamma_2 = \left(\sum_{n=1}^{\infty} n J_n^{(2)} c_2^{n-1} \right) dc_2,$$

Подставляя это выражение в формулу (2.17.15), находим:

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{c_2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} n J_n^{(2)} \frac{c_2^n}{1-c_2} \right) dc_2.$$

Предполагая, что ряд под знаком интеграла сходится равномерно, проинтегрируем этот ряд почленно:

$$\ln \gamma_1 = - \sum_{n=1}^{\infty} n J_n^{(2)} \int_0^{c_2} \left(\frac{c_2^n}{1-c_2} \right) dc_2. \quad (2.17.16)$$

Так как функцию $(1-c_2)^{-1}$ можно разложить в ряд по степеням c_2 , соответствующий бесконечно убывающей геометрической прогрессии, и в результате под знаком интеграла в выражении (2.17.16) окажется степенной ряд, то, очевидно, что величину $\ln \gamma_1$ также можно разложить в ряд по степеням c_2 при достаточно малых концентрациях примеси.

В заключение решим вопрос о термодинамической стабильности малоконцентрированного твердого раствора. Область стабильности бинарного твердого раствора определяется выполнением неравенства (2.12.14)

$$\frac{d^2 G_m}{dc_2^2} > 0$$

или, что то же самое,

$$\frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) > 0. \quad (2.17.17)$$

Очевидно, что

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^{id}}{RT} + (1 - c_2) \ln \gamma_1 + c_2 \ln \gamma_2$$

или, с учетом выражения (2.17.15),

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^{id}}{RT} - (1 - c_2) \int_{c_2=0}^{c_2} \frac{c_2}{1 - c_2} d \ln \gamma_2 + c_2 \ln \gamma_2.$$

Окончательно это выражение запишем следующим образом:

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^{id}}{RT} - (1 - c_2) \int_0^{c_2} \frac{c_2}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} dc_2 + c_2 \ln \gamma_2.$$

Продифференцируем это выражение дважды по концентрации c_2 .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dc_2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) &= \frac{d}{dc_2} \left(\frac{G_m^{id}}{RT} \right) + \int_{c_2=0}^{c_2} \frac{c_2}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} dc_2 - (1 - c_2) \frac{c_2}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} \\ &\quad + \ln \gamma_2 + c_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} \end{aligned}$$

или

$$\frac{d}{dc_2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) = \frac{d}{dc_2} \left(\frac{G_m^{id}}{RT} \right) + \int_{c_2=0}^{c_2} \frac{c_2}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} dc_2 + \ln \gamma_2;$$

$$\frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) = \frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m^{id}}{RT} \right) + \frac{c_2}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} + \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2}$$

или

$$\frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) = \frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m^{id}}{RT} \right) + \frac{1}{1 - c_2} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2}.$$

Но, как уже было выяснено в параграфе 2.12,

$$\frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m^{id}}{RT} \right) = \frac{1}{c_1 c_2}.$$

Поэтому

$$\frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) = \frac{1}{c_1 c_2} + \frac{1}{c_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2}.$$

Отсюда следует:

$$c_1 c_2 \frac{d^2}{dc_2^2} \left(\frac{G_m}{RT} \right) = 1 + c_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2}. \quad (2.17.18)$$

Поэтому область стабильности бинарного раствора определяется неравенством

$$1 + c_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dc_2} > 0, \quad (2.17.19)$$

что следует из неравенства (2.17.17) и равенства (2.17.18). Левую часть равенства (2.17.18) называют функцией стабильности.

Теперь получим функцию стабильности малоконцентрированного бинарного раствора. Дифференцируя основное разложение термодинамики малоконцентрированных бинарных растворов, получим условие термодинамической стабильности в виде:

$$1 + \sum_{n=1}^{\infty} n J_n^{(2)} c_2^n > 0 \quad (2.17.20)$$

или

$$1 + \varepsilon_2^{(2)} c_2 + 2\rho_2^{(2)} c_2^2 + 3\zeta_2^{(2)} c_2^3 + \dots > 0.$$

В самом грубом приближении по концентрации условие стабильности бинарного раствора можно записать:

$$1 + \varepsilon_2^{(2)} c_2 > 0.$$

Концентрация, отвечающая точке на кривой распада, при этом определяется как

$$c_2 = -\frac{1}{\varepsilon_2^{(2)}}.$$

Распад раствора при очень малой концентрации возможен лишь при $\varepsilon_2^{(2)} < 0$. Тогда

$$c_2 = \frac{1}{|\varepsilon_2^{(2)}|}. \quad (2.17.21)$$

Формулой (2.17.21) можно пользоваться лишь в том случае, если эта формула приводит к достаточно малой концентрации, при которой возможно усечение основного разложения термодинамики малоконцентрированных сплавов с удержанием лишь свободного и линейного членов.

Рассмотренный распад называется спинодальным, а кривая этого распада $T = T(c_2)$ на фазовой диаграмме называется спинодалью. Спинодальный распад не является единственным видом распада. Рассмотрим зависимость термодинамического потенциала Гиббса моля бинарного раствора G_m от концентрации раствора c_2 , изображенную на рис. 12. Пусть существует касательная к графику зависимости $G_m(c_2)$, касающаяся этого графика в двух точках (а и б). В силу формул (2.8.5) и (2.8.6) химические потенциалы обоих компонентов раствора в точках а и б равны между собой, то есть $\mu_1(a) = \mu_1(b)$ и $\mu_2(a) = \mu_2(b)$. Поэтому сплав, термодинамический потенциал Гиббса которого отвечает точке А, не является термодинамически стабильным и должен в итоге распадаться на две фазы, состав которых отвечает точкам а и б. Механическая смесь этих фаз будет иметь меньшее значение термодинамического потенциала Гиббса, чем сплав в точке А. Описанный распад не будет спинодальным распадом. Точка А лежит на вогнутой части кривой $G_m(c_2)$. Поэтому сплав, отвечающий этой точке, стабилен по отношению к спинодальному распаду. Он не может распадаться на два сплава, бесконечно близкие к нему по составу. Для того чтобы произошел процесс распада, система должна преодолеть потенциальный барьер. Состояния, которым соответствует абсолютный минимум термодинамического потенциала Гиббса, то есть наименьшее значение этой функции на множестве возможных состояний, характеризуются как термодинамически стабильные. Состояния, которым соответствуют локальные минимумы термодинамического потенциала Гиббса, характеризуются как метастабильные. Состояния, термодинамически неустойчивые по отношению к спинодальному распаду, характеризуются как лабильные.

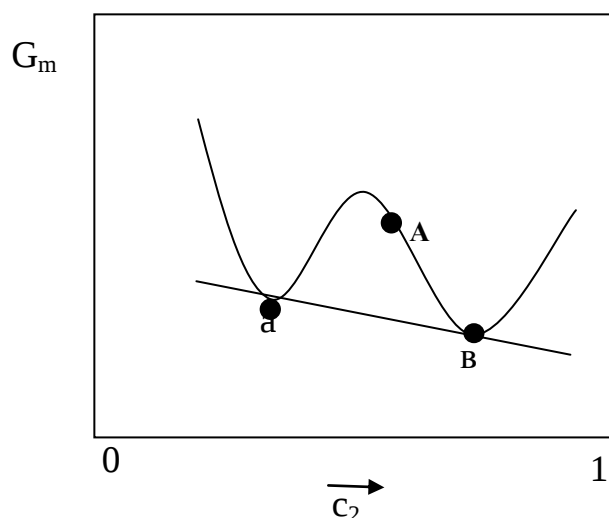


Рис. 12

2.18. Малоконцентрированные многокомпонентные сплавы

Разложение (2.15.4) для малоконцентрированных бинарных сплавов можно естественным образом обобщить на малоконцентрированные многокомпонентные сплавы на основе растворителя 1. Тогда для коэффициента активности i -ой примеси в $(m+1)$ – компонентном растворе имеем:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum J_{n_2, n_3, \dots, n_m}^{(i)} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots c_m^{n_m}; \quad (2.18.1)$$

где сумма берется по всевозможным конечным последовательностям целых неотрицательных чисел $n_2, n_3, \dots, n_m$.

Разложение (2.18.1) называется основным разложением термодинамики малоконцентрированных сплавов. Коэффициент $J_{n_2, n_3, \dots, n_m}^{(i)}$ называется термодинамическим параметром взаимодействия порядка $n_2 + n_3 + \dots + n_m$. Разложение (2.18.1) является рядом Тейлора по степеням концентраций примесей. Согласно формулам математического анализа для коэффициентов ряда Тейлора,

$$J_{n_2, n_3, \dots, n_m}^{(i)} = \frac{1}{n_2! n_3! \dots n_m!} \left. \frac{\partial^{n_2 + n_3 + \dots + n_m} \ln \gamma_i}{\partial c_2^{n_2} \partial c_3^{n_3} \dots \partial c_m^{n_m}} \right|_{c_1 \rightarrow 1},$$

где

$$\left. \frac{\partial^{n_2 + n_3 + \dots + n_m} \ln \gamma_i}{\partial c_2^{n_2} \partial c_3^{n_3} \dots \partial c_m^{n_m}} \right|_{c_1 \rightarrow 1} = \lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial^{n_2 + n_3 + \dots + n_m} \ln \gamma_i}{\partial c_2^{n_2} \partial c_3^{n_3} \dots \partial c_m^{n_m}}.$$

Для термодинамических параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков существуют специальные обозначения.

Разложение (2.18.1) введено в рассмотрение Люписом и Эллиотом в 1966 году.

Параметры взаимодействия первого порядка $J_{0,0,\dots,0,1,0,\dots,0}$ называются вагнеровскими параметрами взаимодействия. Вагнером (1952 г.) были введены обозначения для этих параметров типа $\varepsilon_2^{(2)}, \varepsilon_3^{(2)}$ и т.д. Параметр взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)} = J_{1,0,0,\dots,0}^{(2)}$ уже был рассмотрен в предыдущем параграфе. Параметр взаимодействия $\varepsilon_2^{(3)} = J_{0,1,0,0,\dots,0}^{(2)}$. При усечении ряда (2.18.1) с удержанием лишь свободного и линейных членов разложения имеем:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \varepsilon_i^{(2)} c_2 + \varepsilon_i^{(3)} c_3 + \dots + \varepsilon_i^{(m)} c_m. \quad (2.18.2)$$

Приближение (2.18.2) было рассмотрено Вагнером (1952 г.).

Люписом и Эллиотом введены обозначения для параметров взаимодействия второго порядка (1966 г.). Это обозначения типа $\rho_2^{(2)} = J_{2,0,0,\dots,0}^{(2)}$; $\rho_2^{(3)} = J_{0,2,0,0,\dots,0}^{(2)}$ и $\rho_2^{(3,4)} = J_{0,1,1,0,0,\dots,0}^{(2)}$.

Согласно формуле для коэффициентов в линейных членах ряда Тейлора,

$$\varepsilon_i^j = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j} \right|_{c_1 \rightarrow 1},$$

что означает

$$\varepsilon_i^j = \lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j}.$$

Аналогично,

$$\rho_2^{(2)} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_2^2} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

С этим параметром мы также имели дело в предыдущем параграфе.

Аналогично,

$$\rho_2^{(3)} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_3^2} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Аналогично,

$$\rho_2^{(3,4)} = \left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_3 \partial c_4} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Параметры типа $\rho_2^{(3,4)}$ часто называют перекрестными параметрами взаимодействия второго порядка.

Рассмотрим также обозначения для термодинамических параметров взаимодействия третьего порядка, введенные позднее (1991 г.). Это обозначения типа:

$$\zeta_2^{(2)} = J_{3,0,0,\dots,0}^{(2)}; \quad \zeta_2^{(3)} = J_{0,3,0,\dots,0}^{(2)}; \quad \zeta_2^{(3,3,4)} = J_{0,2,1,0,0,\dots,0}^{(2)}; \quad \zeta_2^{(3,4,5)} = J_{0,1,1,1,0,0,\dots,0}^{(2)}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(2)} &= \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial c_2^3} \right|_{c_1 \rightarrow 1}; \\ \zeta_2^{(3)} &= \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial c_3^3} \right|_{c_1 \rightarrow 1}; \\ \zeta_2^{(3,3,4)} &= \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial c_3^2 \partial c_4} \right|_{c_1 \rightarrow 1}; \end{aligned}$$

$$\zeta_2^{(3,4,5)} = \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial c_3 \partial c_4 \partial c_5} \Big|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Следует подчеркнуть, что разложение (2.18.1) сходится в общем случае в некоторой области составов в пространстве переменных $c_2, c_3, \dots, c_m$, называемой областью сходимости. Сплав называется малоцентрированным, если его состав попадает в область сходимости. Поэтому разложение (2.18.1) можно применять только для малоцентрированных сплавов.

Разложение (2.18.1) имеет очень большое значение с точки зрения статической термодинамики сплавов. Термодинамические параметры взаимодействия для ряда важных физических моделей твердых растворов могут быть вычислены точными методами статистической механики. Изложение этих методов выходит за рамки настоящего пособия, но ряд результатов для простейших моделей твердого раствора все-таки будут приведены, чтобы убедить читателя в справедливости сформулированного тезиса.

Рассмотрим многокомпонентный твердый раствор замещения в рамках модели парного взаимодействия минимального радиуса, которая лежала еще в основе квазихимической теории и статистической интерпретации теории регулярных растворов. Для этой модели получен математически точный результат (1973 г.) для вагнеровского параметра взаимодействия:

$$\varepsilon_2^{(3)} = z \left[1 - \exp \left(-\frac{h_{23}}{k_B T} \right) \right]. \quad (2.18.3)$$

где h_{23} – энергия сближения атома примеси 2 и атома примеси 3 в решетке чистого растворителя 1.

Из формулы (2.18.3) следует формула (2.15.3). Формула (2.18.3) совпадает с результатом, полученным Люписом и Эллиотом (1966 г.) в рамках квазихимической теории.

Для параметра взаимодействия второго порядка в точной теории (1973 г.) получается следующее:

$$\rho_2^{(3,4)} = \frac{\tau}{z^2} \varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_2^{(4)} \varepsilon_3^{(4)} + \frac{1}{z} \left(\varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_2^{(4)} + \varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_3^{(4)} + \varepsilon_2^{(4)} \varepsilon_3^{(4)} \right) - \varepsilon_3^{(4)}. \quad (2.18.4)$$

Из формулы (2.18.4) следует:

$$\rho_2^{(3)} = \frac{\tau}{2z^2} (\varepsilon_2^{(3)})^2 \varepsilon_3^{(3)} + \frac{1}{2z} \left[(\varepsilon_2^{(3)})^2 + 2\varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_3^{(3)} \right] - \frac{1}{2} \varepsilon_3^{(3)}. \quad (2.18.5)$$

Из формулы (2.18.5) следует формула (2.17.1). Игнорируя первые члены в двух последних формулах, придем к соответствующим результатам квазихимической теории Люписа и Эллиота (1966 г.).

Результаты для параметров взаимодействия третьего порядка слишком громоздки, и поэтому мы эти результаты для твердого раствора замещения не приводим.

Рассмотрим другую модель, в которой атомы компонента 2 занимают междоузлия решетки определенного типа, а атомы компонентов 3, 4 и 5 занимают узлы решетки. Пусть взаимодействуют лишь атомы, находящиеся в соседних узлах решетки, или атомы, находящиеся в узле и междоузлии, соседних между собой. Таким образом, реализуется модель парного взаимодействия минимального радиуса. Для такой модели статистическая механика приводит к формуле:

$$\varepsilon_2^{(3)} = \delta \left[1 - \exp\left(-\frac{h_{23}}{k_B T}\right) \right], \quad (2.18.6)$$

где h_{23} – энергия сближения атома примеси внедрения 2 и атома примеси замещения 3 в чистом растворителе 1; δ – число узлов решетки в ближайшем окружении междоузлия. Для термодинамического параметра взаимодействия второго порядка получается:

$$\rho_2^{(3,4)} = \frac{\kappa}{\beta \delta^2} \varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_2^{(4)} \varepsilon_3^{(4)} + \frac{1}{\delta} \varepsilon_2^{(3)} \varepsilon_2^{(4)}, \quad (2.18.7)$$

где β – число междоузлий, приходящееся на узел решетки; κ – число междоузлий, ближайших к каждому из двух соседних узлов решетки. Отсюда следует:

$$\rho_2^{(3)} = \frac{\kappa}{2\beta \delta^2} (\varepsilon_2^{(3)})^2 \varepsilon_3^{(3)} + \frac{1}{2\delta} (\varepsilon_2^{(3)})^2. \quad (2.18.8)$$

Результаты (2.18.6 – 2.18.8) были получены в 1973 году.

Формулы для параметров взаимодействия третьего порядка очень громоздки. Поэтому ограничимся лишь параметром $\zeta_2^{(3)}$.

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(3)} = & -\frac{\tau \nu}{6\beta z^2 \delta^3} (\varepsilon_3^{(3)})^3 (\varepsilon_2^{(3)})^3 + \frac{\kappa(\xi - 1)}{6\beta z \delta^3} (\varepsilon_3^{(3)})^2 (\varepsilon_2^{(3)})^3 + \\ & + \frac{\tau \kappa}{2\beta z^2 \delta^2} (\varepsilon_3^{(3)})^3 (\varepsilon_2^{(3)})^2 - \frac{\psi - 2\kappa z}{2\beta z^2 \delta^2} (\varepsilon_3^{(3)})^2 (\varepsilon_2^{(3)})^2 + \frac{\kappa}{\beta \delta^3} \varepsilon_3^{(3)} (\varepsilon_2^{(3)})^3 \\ & + \frac{1}{3\delta^2} (\varepsilon_2^{(3)})^3 - \frac{\kappa}{\beta \delta^2} \varepsilon_3^{(3)} (\varepsilon_2^{(3)})^2, \end{aligned} \quad (2.18.9)$$

где

$$\xi = \frac{z\kappa}{\beta \delta};$$

ν – число междоузлий, ближайших к трем узлам решетки, являющимся попарно ближайшими соседями друг к другу;

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} z_i \tau_{i11} \mathcal{K}_{i11}.$$

В последней формуле τ_{i11} – число узлов решетки, ближайших к двум узлам, один из которых находится в i -й координационной сфере другого; $\mathcal{K}_{i11}$ – число междоузлий, соседних по отношению к каждому из двух только что упомянутых узлов. Формула (2.18.9) была получена в 1991 году.

Парциальные избыточные энтальпии и энтропии также могут быть разложены в ряды по степеням примесей. Так энтальпийный параметр первого порядка $\eta_2^{(3)}$ отвечает определению:

$$\eta_2^{(3)} = \left. \frac{\partial \overline{H}_2^E}{\partial c_3} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца следует соотношение:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_2^{(3)}}{\partial T} \right)_p = - \frac{\eta_2^{(3)}}{RT^2}. \quad (2.18.10)$$

Для рассмотренной выше модели твердого раствора замещения имеем формулу, аналогичную (2.17.11):

$$\eta_2^{(3)} = -zRT \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(3)}}{z} \right) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(3)}}{z} \right). \quad (2.18.11)$$

Для модели, в которой компонент 3 – примесь замещения, а компонент 2 – примесь внедрения по аналогии с формулой (2.18.11), имеем:

$$\eta_2^{(3)} = -\delta RT \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(3)}}{\delta} \right) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(3)}}{\delta} \right). \quad (2.18.12)$$

Формулы (2.18.11) и (2.18.12) были получены в 1972 году.

Для энтальпийных параметров второго порядка имеем определения:

$$\lambda_2^{(3)} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \overline{H}_2^E}{\partial c_3^2} \right|_{c_1 \rightarrow 1}; \quad \lambda_2^{(3,4)} = \left. \frac{\partial^2 \overline{H}_2^E}{\partial c_3 \partial c_4} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

2.19. Соотношение взаимности для вагнеровских параметров взаимодействия

Рассмотрим трехкомпонентный раствор. Выразим химические потенциалы компонентов 2 и 3 через термодинамический потенциал Гиббса, приходящийся на моль раствора, G_m и его производные по концентрациям. Величину G_m будем рассматривать как функцию концентраций $G_m = G_m(c_2, c_3)$ при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Очевидно, что

$$G = (N_1 + N_2 + N_3)G_m,$$

где N_1, N_2, N_3 – число молей соответствующих компонентов в растворе.

Отсюда следует:

$$\mu_2 = G_m + (N_1 + N_2 + N_3) \frac{\partial G_m}{\partial N_2},$$

где согласно формуле для производной сложной функции,

$$\frac{\partial G_m}{\partial N_2} = \frac{\partial G_m}{\partial c_2} \frac{\partial c_2}{\partial N_2} + \frac{\partial G_m}{\partial c_3} \frac{\partial c_3}{\partial N_2}.$$

Так как

$$c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_3} \quad c_3 = \frac{N_3}{N_1 + N_2 + N_3},$$

то

$$\frac{\partial c_2}{\partial N_2} = \frac{N_2 + N_3}{(N_1 + N_2 + N_3)^2} \quad \frac{\partial c_3}{\partial N_2} = -\frac{N_3}{(N_1 + N_2 + N_3)^2}.$$

Таким образом,

$$\mu_2 = G_m + (1 - c_2) \frac{\partial G_m}{\partial c_2} - c_3 \frac{\partial G_m}{\partial c_3}. \quad (2.19.1)$$

Формула (2.19.1) обобщает формулу (2.18.5)

Аналогично,

$$\mu_3 = G_m + (1 - c_3) \frac{\partial G_m}{\partial c_3} - c_2 \frac{\partial G_m}{\partial c_2}. \quad (2.19.2)$$

Формулы (2.19.1) и (2.19.2) применим к избыточным термодинамическим функциям:

$$\mu_2^E = G_m^E + (1 - c_2) \frac{\partial G_m^E}{\partial c_2} - c_3 \frac{\partial G_m^E}{\partial c_3}; \quad (2.19.3)$$

$$\mu_3^E = G_m^E + (1 - c_3) \frac{\partial G_m^E}{\partial c_3} - c_2 \frac{\partial G_m^E}{\partial c_2}. \quad (2.19.4)$$

Продифференцируем равенство (2.19.3) по переменной c_3 :

$$\frac{\partial \mu_2^E}{\partial c_3} = \frac{\partial G_m^E}{\partial c_3} + (1 - c_2) \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_2 \partial c_3} - \frac{\partial G_m^E}{\partial c_3} - c_3 \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_3^2}.$$

После сокращения имеем:

$$\frac{\partial \mu_2^E}{\partial c_3} = (1 - c_2) \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_2 \partial c_3} - c_3 \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_3^2}.$$

Аналогично,

$$\frac{\partial \mu_3^E}{\partial c_2} = (1 - c_3) \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_2 \partial c_3} - c_2 \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_2^2}.$$

Отсюда следует:

$$\lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \mu_2^E}{\partial c_3} = \lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \mu_3^E}{\partial c_2} = \frac{\partial^2 G_m^E}{\partial c_2 \partial c_3} \Big|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Поделив последнее равенство на RT , получим:

$$\lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_3} = \lim_{c_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial c_2}.$$

Таким образом, приходим к важному свойству вагнеровских параметров взаимодействия:

$$\varepsilon_2^{(3)} = \varepsilon_3^{(2)}. \quad (2.19.5)$$

Это соотношение было известно еще Вагнеру (1952 г.). По аналогии с соотношениями взаимности Максвелла соотношение (2.19.5) также можно назвать соотношением взаимности.

Разложения, подобные (2.18.1), можно применить также к избыточным парциальным энтальпии и энтропии. Коэффициенты этих разложений называются энтальпийными и энтропийными параметрами соответственно.

Соотношение взаимности типа (2.19.5) применимо к энтальпийным и энтропийным параметрам первого порядка:

$$\eta_2^{(3)} = \eta_3^{(2)}$$

Энтропийный параметр первого порядка обозначим $\sigma_2^{(3)}$:

$$\sigma_2^{(3)} = \frac{\partial \overline{S}_2^E}{\partial c_3} \Big|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Аналогично,

$$\sigma_3^{(2)} = \left. \frac{\partial \overline{S}_3^E}{\partial c_2} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Соотношение взаимности для энтропийных параметров запишется следующим образом:

$$\sigma_2^{(3)} = \sigma_3^{(2)}.$$

Соотношения взаимности для энтальпийных и энтропийных параметров справедливы, так как они являются лишь следствием термодинамических определений парциальных избыточных величин.

Соотношение (2.19.5) можно проверить на модели, рассмотренной в предыдущем параграфе, то есть модели раствора замещения с парным взаимодействием минимального радиуса. Из формулы (2.18.3) следует:

$$\varepsilon_3^{(2)} = z \left[1 - \exp \left(-\frac{h_{32}}{k_B T} \right) \right], \quad (2.19.6)$$

но, так как $h_{32} = h_{23}$, то из сравнения выражений (2.18.3) и (2.19.6) следует соотношение взаимности (2.19.5).

Совершенно тем же путем, каким было выведено соотношение взаимности (2.19.5), можем получить соотношение

$$\rho_2^{(3,4)} + \varepsilon_3^{(4)} = \rho_3^{(2,4)} + \varepsilon_2^{(4)}, \quad (2.19.7)$$

так как обе части этого равенства оказываются равны третьей производной

$$\left. \frac{\partial^3 G_m^E}{\partial c_2 \partial c_3 \partial c_4} \right|_{c_1 \rightarrow 1}.$$

Из соотношений (2.19.5) и (2.19.7) следует:

$$\rho_2^{(2,3)} + \varepsilon_2^{(3)} = 2\rho_3^{(2)} + \varepsilon_2^{(2)}. \quad (2.19.8)$$

Из соотношений (2.19.7) и (2.19.8) следуют аналогичные соотношения для энтальпийных параметров

$$\lambda_2^{(3,4)} + \eta_3^{(4)} = \lambda_3^{(2,4)} + \eta_2^{(4)}, \quad (2.19.9)$$

$$\lambda_2^{(2,3)} + \eta_2^{(3)} = 2\lambda_3^{(2)} + \eta_2^{(2)}. \quad (2.19.10)$$

Соотношения (2.19.9) и (2.19.10) впервые получены Люписом и Эллиотом в 1966 году. В настоящем пособии предложен другой способ вывода соотношений (2.19.5) и (2.19.7).

2.20. Металлургические параметры взаимодействия

В металлургии принято выражать концентрации компонентов сплава в процентах по массе (массовых процентах). Массовый процент i -го компонента обозначим как $[\%i]$. Активность i -го компонента сплава a_i имеет инвариантную сущность и представляет собой при постоянной температуре величину, пропорциональную

$$\exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right),$$

а коэффициент пропорциональности определяется выбором стандартного состояния. Если поделим эту величину на $[\%i]$, получим массово-процентный коэффициент активности, обычно обозначаемый как f_i :

$$f_i = \frac{a_i}{[\%i]}.$$

В отличие от этого, ранее используемый в настоящем пособии коэффициент активности $\gamma_i = a_i/c_i$ называется рациональным коэффициентом активности, так как концентрация c_i представляет собой отношение

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}.$$

Таким образом,

$$a_i = f_i[\%i]$$

и

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

или

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i[\%i]).$$

Активность a_i и коэффициент активности f_i удобно рассматривать как безразмерные величины, но привязанные к определенному способу выражения концентраций и к определенному выбору стандартного состояния.

С более общей точки зрения, величина a_i определена с точностью до постоянного множителя (при $T=\text{const}$). Тогда величина $\ln a_i$ определена с точностью до постоянного слагаемого. Величина дифференциала $d \ln a_i$ при этом оказывается инвариантной по отношению к выбору способа выражения концентраций и к выбору стандартного состояния.

В металлургии также принято пользоваться десятичными, а не натуральными логарифмами. Поэтому в ряд по степеням концентраций разлагают величину $\lg f_i$. Например, для бинарного малоцентрированного раствора примеси 2 в растворителе 1 имеем разложение:

$$\lg f_2 = \lg f_2^0 + e_2^{(2)}[\%2] + r_2^{(2)}[\%2]^2 + q_2^{(2)}[\%2]^3 + \dots, \quad (2.20.1)$$

где f_2^0 – начальное значение массово-процентного коэффициента активности, $e_2^{(2)}, r_2^{(2)}, q_2^{(2)}$ – металлургические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядка соответственно. Эти параметры называем металлургическими параметрами взаимодействия, так как их применение ограничено металлургией.

В металлургии обычно выбирается коэффициент активности, в бесконечно разбавленном растворе равный единице. Так что разложение (2.20.1) можно записать в виде:

$$\lg f_2 = e_2^2 [\%2] + r_2^2 [\%2]^2 + q_2^2 [\%2]^3 + \dots$$

Из формулы для коэффициентов ряда Тейлора следует:

$$\begin{aligned} e_2^{(2)} &= \left. \frac{d \lg f_2}{d [\%2]} \right|_{[\%2] \rightarrow 0}; \\ r_2^{(2)} &= \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 \lg f_2}{d [\%2]^2} \right|_{[\%2] \rightarrow 0}; \\ q_2^{(2)} &= \left. \frac{1}{6} \frac{d^3 \lg f_2}{d [\%2]^3} \right|_{[\%2] \rightarrow 0}. \end{aligned}$$

Для многокомпонентного раствора в линейном приближении по концентрации примесей $[\%j]$ имеем:

$$\lg f_i = \sum_j e_i^j [\%j],$$

где сумма берется по всем растворенным компонентам.

$$e_i^j = \left. \frac{\partial \lg f_i}{\partial [\%j]} \right|_{[\%1] \rightarrow 100},$$

где $[\%1]$ – массовый процент растворителя.

Металлургические параметры взаимодействия первого порядка e_i^j введены Лангенбергом (1956 г.). Параметры e_i^j можно назвать лангенберговскими параметрами взаимодействия.

Рассмотрим четырехкомпонентный раствор на основе растворителя 1. В квадратичном приближении по концентрациям имеем:

$$\begin{aligned} \lg f_2 &= e_2^{(2)} [\%2] + e_2^{(3)} [\%3] + e_2^{(4)} [\%4] + r_2^{(2)} [\%2]^2 + r_2^{(3)} [\%3]^2 + r_2^{(4)} [\%4]^2 \\ &+ r_2^{(2,3)} [\%2][\%3] + r_2^{(2,4)} [\%2][\%4] + r_2^{(3,4)} [\%3][\%4]. \end{aligned}$$

Из формулы для коэффициентов ряда Тейлора следует:

$$r_i^j = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j]^2} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} ;$$

$$r_i^{j,k} = \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k]} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} .$$

Коэффициенты r_i^j и $r_i^{j,k}$ называются металлургическими параметрами взаимодействия второго порядка. Они были введены Люписом и Эллиотом (1966 г.). Для металлургических параметров взаимодействия третьего порядка имеем:

$$q_i^j = \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \lg f_i}{\partial [\%j]^3} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} ;$$

$$q_i^{jjk} = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \lg f_i}{\partial [\%j]^2 \partial [\%k]} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} ;$$

$$q_i^{jkk} = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k]^2} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} ;$$

$$q_i^{jkl} = \frac{\partial^3 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k] \partial [\%l]} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} .$$

Аналогично, величину избыточной энтальпии примеси $\overline{H}_2^E$ можно разложить в ряд по степеням массово-процентных концентраций примесей. В линейном приближении

$$\overline{H}_i^E = const + \sum_j h_i^j [\%j],$$

где h_i^j – металлургический энтальпийный параметр первого порядка.

$$h_i^j = \frac{\partial \overline{H}_i^E}{\partial [\%j]} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} .$$

Важно найти соотношения, позволяющие выразить термодинамические параметры взаимодействия через металлургические. Вопрос имеет практическое значение, так как большая часть экспериментальных термодинамических данных по сплавам публикуется в металлургических журналах, в которых авторы предпочитают пользоваться металлургическими параметрами взаимодействия.

Рассмотрим для простоты бинарную систему. Из инвариантности величины $d \ln a_2$ следует равенство:

$$d \ln(\gamma_2 c_2) = d \ln(f_2 [\%2])$$

или

$$d \ln \gamma_2 + d \ln c_2 = d \ln f_2 + d \ln [\%2]. \quad (2.20.2)$$

Выразим массово-процентную концентрацию $[\%2]$ через мольную долю c_2 :

$$[\%2] = 100 \frac{A_2 c_2}{A_1 c_1 + A_2 c_2}$$

или

$$[\%2] = 100 \frac{A_2 c_2}{A_1 (1 - c_2) + A_2 c_2},$$

или

$$[\%2] = 100 \frac{A_2 c_2}{A_1 + c_2 (A_2 - A_1)},$$

где A_1 и A_2 – атомные массы соответствующих компонентов.

Отсюда следует:

$$d[\%2] = 100 \frac{[A_1 + c_2 (A_2 - A_1)] A_2 - A_2 c_2 (A_2 - A_1)}{[A_1 + c_2 (A_2 - A_1)]^2} d c_2.$$

Таким образом,

$$\left. \frac{d[\%2]}{d c_2} \right|_{c_2 \rightarrow 0} = 100 \frac{A_2}{A_1}.$$

Далее,

$$\frac{[\%2]}{c_2} = 100 \frac{A_2}{A_1 + c_2 (A_2 - A_1)}$$

и

$$\ln \frac{[\%2]}{c_2} = \ln(100 A_2) - \ln[A_1 + c_2 (A_2 - A_1)].$$

Отсюда получаем:

$$\frac{d}{d c_2} \ln \frac{[\%2]}{c_2} = - \frac{A_2 - A_1}{A_1 + c_2 (A_2 - A_1)}$$

или

$$\left. \frac{d}{d c_2} \ln \frac{[\%2]}{c_2} \right|_{c_2 \rightarrow 0} = \frac{A_1 - A_2}{A_1}.$$

Обращаясь к формуле (2.20.2), имеем:

$$\varepsilon_2^{(2)} = 230,3 \frac{A_2}{A_1} e_2^{(2)} + \frac{A_1 - A_2}{A_1} . \quad (2.20.3)$$

Соотношение (2.20.3) легко обобщается:

$$\varepsilon_2^{(3)} = 230,3 \frac{A_3}{A_1} e_2^{(3)} + \frac{A_1 - A_3}{A_1} . \quad (2.20.4)$$

Соотношение (2.20.4) было получено Люписом в 1965 году. Здесь A_3 – атомная масса третьего компонента.

Аналогичные соотношения имеем для энтальпийных параметров:

$$\eta_2^{(2)} = 100 \frac{A_2}{A_1} h_2^{(2)} \quad (2.20.5)$$

и

$$\eta_2^{(3)} = 100 \frac{A_3}{A_1} . \quad (2.20.6)$$

Описанным здесь методом легко получаются выражения для термодинамических параметров взаимодействия второго порядка:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{230,3}{A_1^2} \left[100 A_2^2 r_2^{(2)} + A_2 (A_1 - A_2) e_2^{(2)} \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{A_1 - A_2}{A_1} \right)^2; \quad (2.20.7)$$

$$\rho_2^{(3)} = \frac{230,3}{A_1^2} \left[100 A_3^2 r_2^{(3)} + A_3 (A_1 - A_2) e_2^{(3)} \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{A_1 - A_3}{A_1} \right)^2; \quad (2.20.8)$$

$$\rho_2^{(3,4)} = \frac{230,3}{A_1^2} \left[100 A_3 A_4 r_2^{(3,4)} + A_3 (A_1 - A_4) e_2^{(3)} + A_4 (A_1 - A_3) e_2^{(4)} \right] + \frac{(A_1 - A_3)(A_1 - A_4)}{A_1^2} . \quad (2.20.9)$$

В формулах (2.20.4) – (2.20.9) A_3 и A_4 – атомные массы соответствующих компонентов. Формулы (2.20.7) – (2.20.9) получены Люписом и Эллиотом в 1966 году. Аналогичные соотношения имеем для энтальпийных параметров второго порядка:

$$\lambda_2^{(3)} = \frac{100}{A_1^2} \left[100 A_3^2 l_2^{(3)} + A_3 (A_1 - A_3) h_2^{(3)} \right], \quad (2.20.10)$$

где $l_2^{(3)}$ – металлургический энтальпийный параметр второго порядка:

$$l_2^{(3)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_2^E}{\partial [\%3]^2} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100} ;$$

$$\lambda_2^{(3,4)} = \frac{100}{A_1^2} \left[100 A_3 A_4 l_2^{(3,4)} + A_3 (A_1 - A_4) h_2^{(3)} + A_4 (A_1 - A_3) h_2^{(4)} \right], (2.20.11),$$

где

$$l_2^{(3,4)} = \frac{\partial^2 H_2^E}{\partial [\%3] \partial [\%4]} \Big|_{[\%1] \rightarrow 100}.$$

Позднее (1991 г.) были получены соотношения для термодинамических параметров взаимодействия третьего порядка:

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(3)} = & 2,303 \times 10^6 \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^3 q_2^{(3)} + 2,303 \times 10^4 \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^2 \frac{A_1 - A_3}{A_1} r_2^{(3)} \\ & + 230,3 \frac{A_3}{A_1} \left(\frac{A_1 - A_3}{A_1} \right)^2 e_2^{(3)} + \frac{1}{3} \left(\frac{A_1 - A_3}{A_1} \right)^3 ; \end{aligned} \quad (2.20.12)$$

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(3,4,4)} = & 2,303 \times 10^6 \frac{A_3 A_4^2}{A_1^3} q_2^{(3,4,4)} + \frac{2,303 \times 10^4}{2 A_1^3} \times \\ & \times \left[A_3^2 (A_1 - A_3) r_2^{(3)} + 3 A_4^2 (A_1 - A_4) r_2^{(4)} + 2 A_3 A_4 (2 A_1 - A_3 - A_4) r_2^{(3,4)} \right] \\ & + \frac{230,3}{2 A_1^3} \left[A_3 (A_1 - A_3)^2 e_2^{(3)} + 2 A_4 (A_1 - A_4)^2 e_2^{(4)} \right] \\ & + \frac{(A_1 - A_3)(A_1 - A_4)^2}{A_1^3} ; \end{aligned} \quad (2.20.13)$$

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(3,4,5)} = & 2,303 \times 10^6 \frac{A_3 A_4 A_5}{A_1^3} q_2^{(3,4,5)} \\ & + \frac{2,303 \times 10^4}{A_1^3} \left[A_3^2 (A_1 - A_3) r_2^{(3)} + A_4^2 (A_1 - A_4) r_2^{(4)} \right. \\ & + A_5^2 (A_1 - A_5) r_2^{(5)} + A_3 A_4 (2 A_1 - A_3 - A_4) r_2^{(3,4)} \\ & + A_3 A_5 (2 A_1 - A_3 - A_5) r_2^{(3,5)} + A_4 A_5 (2 A_1 - A_4 - A_5) r_2^{(4,5)} \left. \right] \\ & + \frac{460,6}{A_1^3} \left[A_3 (A_1 - A_3)^2 e_2^{(3)} + A_4 (A_1 - A_4)^2 e_2^{(4)} \right. \\ & + A_5 (A_1 - A_5)^2 e_2^{(5)} \left. \right] \\ & + \frac{2}{A_1^3} (A_1 - A_3)(A_1 - A_4)(A_1 - A_5), \end{aligned} \quad (2.20.14)$$

где A_5 – атомная масса компонента 5.

2.21. Связь термодинамических параметров взаимодействия в бинарных растворах с вириальными коэффициентами

Рассмотрим бинарный раствор. Пусть V – объем раствора, F – свободная энергия Гельмгольца, N_2 – число молей примеси в растворе. Введем выражение:

$$\Pi = -\frac{\partial(F/N_2)}{\partial(V/N_2)},$$

где Π – аналог давления газа в газовой фазе для растворенного вещества в растворе. Отсюда следует:

$$\frac{\Pi}{RT} = x^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{N_2 RT} \right), \quad (2.21.1)$$

где x – объемная концентрация примеси в растворе: $x = N_2/V$

Запишем вириальное разложение:

$$\frac{\Pi}{RT} = x + B_2 x^2 + B_3 x^3 + B_4 x^4 + \dots, \quad (2.21.2)$$

где B_2, B_3, B_4 – второй, третий и четвертый вириальные коэффициенты соответственно.

Рассмотрим разложение:

$$\ln \gamma_2^x = \varepsilon_{2x}^{(2)} x + \rho_{2x}^{(2)} x^2 + \zeta_{2x}^{(2)} x^3 + \dots, \quad (2.21.3)$$

где коэффициент активности $\gamma_2^x = a_2/x$, причем γ_2^x нормируется, исходя из условия $\gamma_2^x \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 0$. Параметры взаимодействия $\varepsilon_{2x}^{(2)}, \rho_{2x}^{(2)}, \zeta_{2x}^{(2)}$ соответствуют использованию в качестве концентрации переменной x . Выразим эти параметры через вириальные коэффициенты B_2, B_3, B_4 .

Из формулы (2.21.1) и (2.21.2) следует:

$$\frac{F}{N_2 RT} = \int \left(\frac{1}{x} + B_2 + B_3 x + B_4 x^2 \dots \right) dx.$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{F}{N_2 RT} = \text{const} + \ln x + B_2 x + \frac{1}{2} B_3 x^2 + \frac{1}{3} B_4 x^3 + \dots$$

Очевидно, что асимптотика для левой части этого равенства при $x \rightarrow 0$ составит $\text{const} + \ln x$, что следует из термодинамики бесконечно разбавленных растворов и оправдывает использованное в разложении (2.21.2) значение для первого вириального коэффициента $B_1 = 1$.

С другой стороны, при $P \rightarrow 0$

$$\frac{F}{N_2} = \frac{1}{c_2} [\mu_1(1 - c_2) + \mu_2 c_2].$$

Таким образом,

$$\mu_2 + \mu_1 \frac{1 - c_2}{c_2} = RT \left(\text{const} + \ln x + B_2 x + \frac{1}{2} B_3 x^2 + \frac{1}{3} B_4 x^3 + \dots \right), \quad (2.21.4)$$

где, согласно уравнению Гиббса-Дюгема,

$$\mu_1 = - \int \frac{c_2}{1 - c_2} d\mu_2. \quad (2.21.5)$$

В настоящем параграфе ограничимся случаем, когда парциальные объемы примесей и растворителя равны между собой и равны V_0 (в расчете на моль). Тогда

$$\frac{c_2}{1 - c_2} = \frac{xV_0}{1 - xV_0}. \quad (2.21.6)$$

Так как

$$\frac{\mu_2}{RT} = \text{const} + \ln(\gamma_2^x x),$$

то из формулы (2.13.3) следует:

$$\frac{d\mu_2}{RT} = \left(\frac{1}{x} + \varepsilon_{2x}^{(2)} + 2\rho_{2x}^{(2)} x + 3\zeta_{2x}^{(2)} x^2 \dots \right) dx. \quad (2.21.7)$$

Подставим выражения (2.21.6) и (2.21.7) в формулу (2.21.5) и произведем интегрирование. Результат интегрирования и выражение (2.21.1) подставим в равенство (2.21.2). Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях x в обеих частях полученного равенства, находим связь параметров взаимодействия $\varepsilon_{2x}^{(2)}, \rho_{2x}^{(2)}, \zeta_{2x}^{(2)}$ с вириальными коэффициентами B_2, B_3, B_4 :

$$\varepsilon_{2x}^{(2)} = 2B_2 - V_0; \quad (2.21.8)$$

$$\rho_{2x}^{(2)} = \frac{3}{2} B_3 - B_2 V_0; \quad (2.21.9)$$

$$\zeta_{2x}^{(2)} = \frac{4}{3} B_4 - B_3 V_0. \quad (2.21.10)$$

При равенстве и постоянстве парциальных объемов компонентов раствора термодинамические параметры взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$, $\rho_2^{(2)}$, $\zeta_2^{(2)}$ связаны с параметрами взаимодействия $\varepsilon_{2x}^{(2)}$, $\rho_{2x}^{(2)}$, $\zeta_{2x}^{(2)}$ очевидными соотношениями:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{\varepsilon_{2x}^{(2)}}{V_0}; \quad \rho_2^{(2)} = \frac{\rho_{2x}^{(2)}}{V_0^2}; \quad \zeta_2^{(2)} = \frac{\zeta_{2x}^{(2)}}{V_0^3}. \quad (2.21.11)$$

Из формулы (2.21.8) - (2.21.11) следует:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{2}{V_0} B_2 - 1; \quad (2.21.12)$$

$$\rho_2^{(2)} = \frac{3}{2V_0^2} B_3 - \frac{B_2}{V_0}; \quad (2.21.13)$$

$$\zeta_2^{(2)} = \frac{4}{3V_0^3} B_4 - \frac{B_3}{V_0^2}. \quad (2.21.14)$$

Рассуждая аналогично, получим общую формулу для термодинамического параметра взаимодействия n -го порядка $J_n^{(2)}$ в малоконцентрированном растворе в рассматриваемом случае:

$$J_n^{(2)} = \left(\frac{n+1}{n} B_{n+1} + B_n V_0 \right) V_0^{-n}. \quad (2.21.15)$$

Формула (2.21.15) выражает связь термодинамического параметра взаимодействия n -го порядка с вириальными коэффициентами в частном случае, когда парциальные объемы компонентов раствора равны между собой и постоянны. Это позволяет применить результаты, полученные в статистической термодинамике неидеального газа, в статистической теории бинарных сплавов в модели парного взаимодействия произвольного радиуса.

В 1990 году было предложено применить формализм термодинамических параметров взаимодействия к водным растворам неэлектролитов. Для этого необходимо рассмотреть случай, когда парциальные объемы компонентов раствора различны и зависят от концентрации.

2.22. Взаимодействие электролита с неэлектролитом в разбавленных растворах

Все сказанное в этой главе до сих пор относилось исключительно к растворам неэлектролитов. Присутствие электролитов в растворе меняет дело коренным образом.

Прежде всего обратимся к водным растворам электролитов. Рассмотрим бинарный раствор, в котором растворитель (вода) представляет собой неэлектролит, а примесь является электролитом, диссоциирующим в растворе на ионы. Примером являются растворы поваренной соли в воде. Соль в растворе присутствует в виде катионов Na^+ и анионов Cl^- . Теория термодинамических свойств таких растворов при небольших концентрациях электролита предложена Дебаем и Хюккелем в 1923 году. Согласно теории Дебая-Хюккеля логарифм коэффициента активности электролита в растворе при небольшой концентрации электролита $\ln \gamma_2$ пропорционален корню квадратному из концентрации электролита c_2 :

$$\ln \gamma_2 = const \times \sqrt{c_2}.$$

Теория Дебая-Хюккеля подтверждена многочисленными экспериментами. Функция $\sqrt{c_2}$ не имеет производных в точке $c_2 = 0$. Поэтому $\ln \gamma_2$ не может быть разложен в ряд по степеням c_2 . Следовательно, формализм параметров взаимодействия не может быть применен по отношению к растворам электролитов в неэлектролите. Это связано с характером межчастичного взаимодействия в растворе. Пусть, например, взаимодействие между частицами в растворе является парным и центральным, то есть потенциал этого взаимодействия является функцией $\varphi(r)$, где r – расстояние между центрами частиц. Рассмотрим несобственный интеграл

$$\int_a^\infty |\varphi(r)| r^2 dr,$$

где $a = const$. Если этот интеграл сходится, то взаимодействие называется короткодействующим. Если интеграл расходится, то потенциал $\varphi(r)$ назовем дальнодействующим. Ионы в растворе взаимодействуют посредством кулоновского потенциала, который, очевидно, является дальнодействующим. Частицы в растворах неэлектролитов взаимодействуют посредством коротко-

действующих потенциалов. Поэтому термодинамика растворов электролитов так принципиально отличается от термодинамики растворов неэлектролитов.

Расплавы солей и окислов также являются ионными растворами. Термодинамическая теория таких систем находится еще на начальной стадии развития. Эта область обещает иметь очень важные приложения. Примером могут служить шлаки сталеплавильного производства, являющиеся расплавами окислов, а также расплавы сульфидов в цветной металлургии (штейны).

Рассмотрим твердый раствор солей $NaCl$ и KCl . Кристаллическая решетка этого раствора та же, что и у чистых компонентов. Эта решетка состоит из анионной подрешетки хлора и катионной подрешетки, узлы которой заняты ионами Na и K , имеющими одинаковый заряд. Поэтому при различных размещениях ионов Na^+ и K^+ по узлам катионной подрешетки вклад кулоновского взаимодействия в энергию раствора не изменится. Однако взаимодействие между ионами в растворе не ограничивается кулоновским взаимодействием. Оно имеет еще и короткодействующую составляющую. Вклад короткодействующей составляющей зависит от пространственной конфигурации системы катионов Na^+ и K^+ . Поэтому термодинамика твердых растворов системы $NaCl-KCl$ подчиняется тем же закономерностям, что и термодинамика растворов неэлектролитов.

Интересное явление обнаруживается при взаимодействии малых добавок электролита с бесконечно разбавленным раствором неэлектролита в воде. Эти добавки в большинстве случаев понижают растворимость неэлектролита в воде. Это явление называется высаливанием. Иногда добавка электролита может повысить растворимость неэлектролитов в воде. Такое явление называется всаливанием. Эти эффекты имеют большое значение в химической технологии.

Эффект высаливания неэлектролита электролитом из водных растворов был экспериментально открыт Сеченовым в 1875 году при изучении высаливания углекислого газа из водных растворов. В ряде последующих работ Сеченов количественно описал эффект высаливания. Представим закон высаливания Сеченова в форме:

$$L = L_0 \exp(-k_s m),$$

где L_0 – растворимость неэлектролита в воде при определенной температуре и определенном парциальном давлении неэлектролита в газовой фазе, L – растворимость неэлектролита в воде с добавкой электролита при тех же условиях, m – концентрация добавленного электролита, k_s – коэффициент вы-

саливания Сеченова. Так как раствор неэлектролита в воде рассматривается как бесконечно разбавленный, то величины L_0 и L могут быть выражены в различных единицах. Для определенности, пусть растворимости L_0 и L выражаются в мольных долях. Пусть m – моляльность электролита. Пусть растворитель называется компонентом 1, неэлектролит – компонентом 2 и электролит – компонентом 3. Тогда закон высаливания Сеченова можно переписать в виде:

$$L = L_0 \exp(-k_s' c_3) \quad (2.22.1)$$

Химический потенциал неэлектролита, растворенного в воде, в состоянии термодинамического равновесия с газовой фазой равен:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln L_0. \quad (2.22.2)$$

Допустим, что к ситуации можно применить тот же подход, что и к растворам неэлектролитов. Тогда, с учетом малости концентрации электролита c_3 , запишем:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln L + RT \varepsilon_2^{(3)} c_3. \quad (2.22.3)$$

Вычитая из равенства (2.22.2) равенство (2.22.3) и деля разность на RT , получим:

$$\ln \frac{L_0}{L} = \varepsilon_2^{(3)} c_3,$$

откуда следует:

$$L = L_0 \exp(-\varepsilon_2^{(3)} c_3). \quad (2.22.4)$$

Сравнивая выражения (2.22.1) и (2.22.4), находим

$$k_s' = \varepsilon_2^{(3)}.$$

Таким образом, закон высаливания Сеченова можно записать через вагнеровский параметр взаимодействия. Иначе говоря, если концентрации неэлектролита и электролита измерять в мольных долях, то роль коэффициента высаливания Сеченова будет играть вагнеровский параметр взаимодействия:

$$\varepsilon_2^{(3)} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_3} \right|_{c_1 \rightarrow 1},$$

где γ_2 – коэффициент активности неэлектролита.

Почему же методы термодинамики растворов неэлектролитов сработали, несмотря на наличие дальнедействующего кулоновского потенциала взаимодействия между ионами? Ответ очень прост.

В рассматриваемой ситуации концентрация электролита $c_3 \rightarrow 0$. Поэтому вероятность того, что вблизи молекулы неэлектролита окажется более одного иона пренебрежимо мала. Взаимодействие между ионом и молекулой описывается короткодействующим потенциалом. Поэтому имеет место закон (2.22.4).

Разлагать величину логарифма коэффициента активности γ_2 неэлектролита в ряд по степеням концентрации электролита c_3 нельзя, так как уже вторая производная

$$\left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_3^2} \right|_{c_3 \rightarrow 0}$$

не существует. Поэтому вагнеровский параметр взаимодействия $\varepsilon_2^{(3)}$ в рассматриваемой ситуации нельзя определить как коэффициент разложения, ибо такого разложения не существует. Можно определить $\varepsilon_2^{(3)}$ только как производную. Энтальпийный ($\eta_2^{(3)}$) и энтропийный ($\sigma_2^{(3)}$) параметры первого порядка существуют, но параметров более высокого порядка не существует.

В случае высаливания $\varepsilon_2^{(3)} > 0$, в случае всаливания $\varepsilon_2^{(3)} < 0$. Типичной ситуацией является высаливание. Ион взаимодействует с дипольным моментом молекулы растворителя (воды) и с дипольным моментом молекулы неэлектролита. Так как дипольный момент молекулы воды обычно больше, чем у молекулы неэлектролита, ион сильнее притягивается к молекуле воды, чем к молекуле неэлектролита. Таким образом, химический потенциал неэлектролита в присутствии электролита увеличивается. Аналогия между коэффициентом высаливания Сеченова и вагнеровским параметром взаимодействия была отмечена в 1991 году.

2.23. Экспериментальные данные по термодинамическим параметрам взаимодействия, энтальпийным и энтропийным параметрам

Таблица 1

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_N^j для азота в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	B	C	Al	Si	P	Ti	V
ε_N^j	5,0	5,9	-2,6	5,9	6,2	-105,0	-19,0
j	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Zr
ε_N^j	-10,0	-5,2	2,6	2,6	2,2	5,2	-238,0
j	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W	Se
ε_N^j	-26,0	-4,9	2,3	3,2	-29,0	-3,4	1,5

Таблица 2

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_N^j для азота в жидких сплавах на основе никеля при температуре 1873 К

j	Cr	Fe	Zr*	Mo	W
ε_N^j	-22,1	-3,2	-86,0	-16,6	-18,7

* Данные относятся к температуре 1823 К.

Таблица 3

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_N^j для азота в жидких сплавах на основе кобальта при температуре 1873 К

j	Al	Si	V	Cr	Fe	Ni
ε_N^j	4,8	13,8	-19,7	-8,6	2,8	5,5
j	Cu	Nb	Mo	Ta	W	
ε_N^j	-2,2	-15,9	-3,6	-22,6	-7,1	

Таблица 4

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_N^j для азота в аустените

j	C	N	Si	P	V	Cr	Mn
T, K	1423	1273	1473	1473	1473	1423	
ε_N^j	5,4	6,3	7,0	8,5	-37,7	-25,7	-8,3
j	Co	Ni	Cu	Mo	As		
T, K	1423	1423	1423	1473	1423		
ε_N^j	3,9	4,3	1,4	-20,5	9,8		

Таблица 5

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_H^j для водорода в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	Al	B	C	Co	Cr	Cu	Ge	Mn	Mo
ε_H^j	2,0	2,7	3,3	0,4	-0,8	1,2	2,5	-0,4	-0,5
j	Nb	Ni	P	Si	Sn	Ti	V	W	
ε_H^j	-2,0	-0,5	2,9	3,2	2,8	-4,8	-1,5	1,2	

Таблица 6

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_H^j для водорода в аустените при температуре 1423 К

j	Si	Cr	Mn	Co	Ni	W
ε_H^j	8,6	-1,6	-0,9	0,4	-0,3	4,5

Таблица 7

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_c^j для углерода в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	C	Si	S	V	Cr	Co	Ni	Cu	Nb
ε_c^j	6,9	9,7	6,5	-16,1	-5,1	1,8	2,9	4,1	-23,7
j	Mo	Sn	W	Ag	Al	As	B	Ga	Ge
ε_c^j	-4,0	19,0	-6,5	11,5	5,3	12,9	11,7	-15,8	2,1
j	H	Mg	Mn	N	O	P	Pb	Ta	
ε_c^j	3,3	8,0	-2,7	5,9	-19,0	7,0	4,1	-17,7	

Таблица 8

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_c^j для углерода в аустените при температуре 1273 К

j	C	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn
ε_c^j	8,4	-1,5	10,6	-62,8	-29,9	-13,2	-4,0
j	Co	Ni	Cu	Mo	N*		
ε_c^j	2,3	4,2	-3,1	-11,4	5,4		

*Данные относятся к температуре 1423 К

Таблица 9

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_0^j для кислорода в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	B	C	O	Al	Si	P	S
ε_0^j	-17,0	-16,9	-19,0	-104,0	-15,6	2,2	-13,3
j	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
ε_0^j	-88,5	-27,1	-7,4	0,0	1,6	1,4	-3,5
j	Nb	Mo	Sn	Ta	W	Pt	Au
ε_0^j	-26,0	2,0	-1,1	-8,9	6,0	1,0	-5,8

Таблица 10

Вагнеровские параметры взаимодействия ε_s^j для серы в жидких сплавах на основе железа при температуре 1823 К

j	B	C	Al	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn
ε_s^j	6,8	6,5	4,4	7,8	4,1	-3,3	-14,0	-3,3	-2,3	-5,9
j	Co	Ni	Cu	Ge	As	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb
ε_s^j	0,6	-0,1	-2,3	4,0	0,9	-20,0	-5,8	0,4	50,9	0,7
j	Ta	W	Pt	Au						
ε_s^j	-2,4	5,1	4,7	-0,2						

Таблица 11

Энтальпийные параметры первого порядка η_N^j (кДж/моль) азота в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	C	Si	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Nb
η_N^j	90,0	130,5	-610,9	-292,0	-251,0	57,3	16,7	-61,9	-824,2
j	Mo	Sn	Ta	W	Al	B	Ti		
η_N^j	-107,9	-79,9	-631,8	-55,2	795,0	342,7	-6694,4		

Таблица 12

Энтальпийные параметры первого порядка η_N^j (кДж/моль) азота в аустените при температуре 1423 К

j	C	Si	Cr	Mn	Co	Ni	As	Mo*
η_N^j	163,2	-39,7	-682,0	-136,0	20,5	23,4	381,6	-589,9

*Данные относятся к температуре 1373 К.

Таблица 13

Энтальпийные параметры первого порядка η_H^j (кДж/ моль)
для водорода в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

j	Al	B	C	Cr	Cu	Ge	Mn	Mo
η_H^j	43,0	57,9	69,5	-16,2	25,4	52,2	-9,4	-10,2
j	Nb	Ni	P	Si	Ti	V	W	Co
η_H^j	-43,1	-11,3	60,6	67,0	-101,3	-32,6	25,9	8,3

Таблица 14

Энтальпийные параметры первого порядка η_c^j (кДж/ моль)
для углерода в аустените при температуре 1273 К

j	C	Si	V	Cr	Mn	Ni
Mo						
η_c^j	74,1	61,5	-627,6	-190,4	-42,3	32,2
182,0						-

Таблица 15

Термодинамические параметры взаимодействия второго порядка ρ_i^j
для углерода, азота и кислорода в сплавах на основе железа

Жидкие сплавы							Аустенит			
i= азот				i = кислород			i= углерод	i = азот		
j	Si	V	Cr	B	Ti	Cr	Cr	Cr	Mn	Ni
T, K	1873	1873		1873	1873	1873	1273	1423	1473	1323
1873				31,6	1000,0	3,6	8,7	45,0	0,0	4,2
ρ_i^j	9,7	25,0	7,3							

Таблица 16

Термодинамические параметры взаимодействия второго порядка ρ_N^{jk}
для азота в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К

	j = кремний				j = хром			
k	Cr	Ni	Nb	Mo	Mn	Ni	Mo	Nb
ρ_N^{jk}	-20,7	-2,9	-33,8	-13,8	-3,4	-4,9	7,1	53,3

	j = марганец			j = никель		j = ниобий	
k	Ni	Nb	Mo	Nb	Mo	Mo	
ρ_N^{jk}	-3,6	89,0	3,6	16,0	-1,8	14,2	

Таблица 17

**Вагнеровские параметры взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$, энтальпийные
параметры первого порядка $\eta_2^{(2)}$ и энтропийные параметры первого
порядка $\sigma_2^{(2)}$ в жидких малоцентрированных бинарных сплавах
на основе растворителя 1**

Группа данных	Система 1-2	T, К	$\varepsilon_2^{(2)}$	$\eta_2^{(2)}$, кДж/моль	$\sigma_2^{(2)}$, Дж/моль $\times$ К
$\sigma_2^{(2)} > 0$	Pb-Sn	1050	-7,9	-18,6	48,0
	Co-Fe	1863	-1,2	27,5	24,7
	Au-Ag	1350	0,9	41,2	23,0
	Zn-Cd	800	-4,7	-16,1	19,0
	Ag-Al	1273	5,4	80,1	18,0
	Ag-Au	1350	2,6	41,2	8,9
	Hg-Zn	573	-2,8	-12,0	2,3
	Bi-Sb	1200	-0,6	-3,9	1,8
	K-Na	384	-1,5	-4,1	1,8
	Hg-Cd	600	1,4	7,1	0,2
$\sigma_2^{(2)} \leq 0$ $\varepsilon_2^{(2)} < 0$ $\eta_2^{(2)} < 0$	Fe-Pd	1873	-7,0	-269,3	-85,6
	Cu-Fe	1823	-6,9	-115,8	-6,2
	Fe-Cu	1823	-5,9	-163,9	-40,9
	Al-In	1173	-5,9	-83,6	-22,2
	Cu-Ag	1423	-2,6	-31,9	-0,8
	Cd-Zn	800	-2,4	-22,3	-7,9
	Na-K	384	-2,3	-9,6	-5,9
	Pd-Fe	1873	-1,4	-21,8	0,0
	Al-Ag	1273	-0,9	-98,6	-70,0
	Sn-Pb	1050	-0,7	-13,5	-7,0
	Al-Ga	1023	-0,3	-10,8	-8,1
	Ga-Al	1023	-0,3	-3,2	-0,6
$\sigma_2^{(2)} \leq 0$ $\varepsilon_2^{(2)} > 0$ $\eta_2^{(2)} > 0$	Fe-Si	1873	6,3	62,9	-18,8
	Fe-Al	1873	5,8	59,0	-16,7
	Au-Cu	1550	3,7	23,6	-15,5
	Cu-Au	1550	3,7	46,3	-0,9
	Cd-Hg	600	3,1	15,4	-0,1
$\sigma_2^{(2)} \leq 0$ $\varepsilon_2^{(2)} > 0$ $\eta_2^{(2)} > 0$	Au-Fe	1473	9,4	-119,4	-159,2
	Ag-Cu	1423	3,1	-87,5	-87,3
	Sb-Bi	1200	1,1	-5,3	-13,6
	Fe-Co	1863	0,9	-6,1	-10,8
	In-Al	1173	0,1	-41,6	-36,3

Вагнеровские параметры взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$, термодинамические параметры взаимодействия второго порядка $\rho_2^{(2)}$ и энтальпийные параметры первого порядка $\eta_2^{(2)}$ в кристаллических бинарных сплавах на основе растворителя 1

Система 1-2	T, K	$\varepsilon_2^{(2)}$	$\rho_2^{(2)}$	$\eta_2^{(2)}$, кДж/моль
V-Cr	1550	0,9	-1,4	11,0
V-Fe	1600	3,4	-0,9	12,1
Cr-V	1550	3,9	-1,7	69,4
Cr-Mo	1471	-6,6	10,8	-124,0
Cr-Fe	1600	-1,2	1,6	-46,9
Mo-Cr	1471	-2,4	1,2	2,1
Mn-Fe	1450	-1,7	2,5	105,4
Mn-Co	1023	0,1	7,2	
Fe-V	1600	12,8	-37,3	-912,2
Fe _γ -Mn	1450	-0,7	0,1	18,7
Fe _α -Co	1153	0,0	0,0	
Fe _γ -Ir	1473	5,0	7,3	
Fe-Pd	1273	-12,8	22,4	-409,4
Fe-Pt	1123	39,3	-113,6	
Co _β -Mn	1023	7,5	-4,7	
Co-Pt	1273	9,4	-4,6	
Ir-Fe	1473	4,5	0,0	
Ni-Cr	1550	5,0	-2,5	50,2
Ni-Mn	1050	11,7	9,0	116,5
Ni-Pt	1625	8,0	-6,8	
Pd-Fe	1273	22,4	-10,1	
Pt-Co	1273	9,4	-4,6	
Pt-Ni	1625	2,2	2,0	
Cu-Au	800	1,1		-31,2
Ag-Au	800	5,8	-4,7	47,6
Au-Fe	1123	4,2	-8,3	-84,9
Au-Cu	800	-0,5	7,2	-7,4
Au-Ag	800	2,6	0,0	26,8

Вагнеровские параметры взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$, энтальпийные параметры первого порядка $\eta_2^{(2)}$ и энтропийные параметры первого порядка $\sigma_2^{(2)}$ в малоконцентрированных бинарных водных растворах неэлектролитов при температуре 298 К

Неэлектролит 2	$\varepsilon_2^{(2)}$	$\eta_2^{(2)}$, кДж/моль	$\sigma_2^{(2)}$, Дж/моль× К
1,3- диэтилкарбамид	-22,3	56,2	374,0
n- PrCOOH	-10,7	67,4	315,1
1- BuOH	-10,4	55,7	273,4
t - BuOH	-6,1	36,4	172,9
Этилкарбамид	-6,1	8,9	80,6
EtCOOH	-6,0	36,7	173,0
1,3-диметилкарбамид	-6,0	1,9	56,3
Тетрагидрофуран	-4,6	65,8	259,0
2-PrOH	-4,6	18,1	97,3
Ацетамид	-4,4	0,7	30,0
Пропионамид	-3,2	13,8	71,3
Метилкарбамид	-3,0	-4,9	8,5
MeCOOH	-3,0	16,8	80,5
EtOH	-2,9	13,5	68,6
Диметилформамид	-2,8	32,1	127,7
Карбамид	-2,4	-19,4	-45,1
HCOOH	-1,5	4,8	28,6
Формамид	-1,3	-4,3	-3,6
MeOH	-1,2	13,2	54,3

Таблица 20

**Вагнеровские параметры взаимодействия для высаливания бензола
и нитробензола из водных растворов**

Электролит 3	$\varepsilon_{C_6H_6}^{(3)}$		$\varepsilon_{C_6H_5NO_2}^{(3)}$
	T=298K	T=303K	T=303K
Na ₂ SO ₄	70,2		
BaCl ₂	43,5		
NaOH	34,0		
NaF		33,0	34,3
NaCl	24,9	23,5	18,7
KCl	20,7	21,4	8,6
NaBr	19,5		
LiCl	18,0	18,2	
RbCl	17,0		
KBr	14,3	14,1	3,1
NaNO ₃	14,7		
NaClO ₄	12,2		
NH ₄ Cl	12,1		
NaI	11,2		
CsCl	10,1		-0,3
HCl	6,1	6,1	-5,7
HClO ₄	-6,6		
(CH ₃) ₄ NBr		-29,2	-27,2
CsI			
NH ₄ Br	-2,8	4,1	-3,1
C ₆ H ₅ COOK		-6,2	-28,6

Таблица 21

**Термодинамические параметры высаливания неэлектролита хлоридом
натрия из водных растворов при температуре 303 К**

Неэлектролит 2	ε_2^{NaCl}	η_2^{NaCl} , кДж/моль	σ_2^{NaCl} , Дж/моль× К
H ₂	12,8	39,3	23,3
N ₂	16,5	149,0	355,0
CH ₄	17,2	111,0	223,0
этан	21,7	125,0	186,0
пропан	24,8	100,0	124,0
н-бутан	28,8	151,0	259,0
этилен	17,2	68,2	82,1

Заключение

Изучив настоящее пособие, приходим к выводу, что термодинамика представляет собой удобный и достаточно общий язык для описания тепловых и некоторых химических явлений, в частности, термодинамических равновесий. Термодинамические равновесия в химических процессах представляют собой основной предмет химической термодинамики. Термодинамическая теория растворов служит для описания термодинамических равновесий с участием растворов.

Однако сама по себе термодинамическая теория не способна делать какие-то предсказания о термодинамических равновесиях, связанных с конкретными химическими реакциями или процессами, о направлении конкретных химических процессов, о термодинамических стимулах конкретных процессов. Для таких предсказаний необходимо иметь достаточное количество экспериментальных термодинамических данных, включая значения термодинамических функций веществ. Необходимо знать зависимость термодинамических функций от основных термодинамических переменных. Для растворов необходимо знать значения термодинамических параметров взаимодействия, энтальпийных параметров и т.д. Иными словами, необходимо иметь большое количество эмпирического материала. Получение этого материала, создание методик термодинамического эксперимента, развитие и совершенствование экспериментальной техники, методика математической обработки результатов эксперимента входят в круг основных задач исследователей, занимающихся химической термодинамикой и её приложениями. Так как основная задача экспериментатора состоит в том, чтобы описать феномен, то есть явление, то для этого как нельзя лучше подходит термодинамика. Этот аспект термодинамики называется феноменологической термодинамикой. Феноменологическая термодинамика является в большей мере наукой констатирующей, нежели наукой объясняющей.

Если же мы хотим предсказывать значения термодинамических величин, исходя из каких-то умозрительных соображений, то при этом необходимо обратиться к построению абстрактных моделей структуры вещества и межчастичного взаимодействия, а затем выводить из этих моделей с помощью законов статистической механики закономерности, которые могут представлять какой-то интерес. Эта сторона термодинамической науки называется статистической термодинамикой. Статистическая термодинамика — наука объясняющая. Она выводит макроскопические закономерности из микроскопических. Однако ознакомление с этой наукой выходит за рамки настоящего пособия.

Библиографический список

1. Гильдебранд, Дж. Г. Растворимость неэлектролитов / Дж. Г. Гильдебранд. - Пер. с англ. - М.: ГОНТИ, 1938.-168 с.
2. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М., Л: ГИТТЛ, 1951.-480 с.
3. Guggenheim, E.A. Mixtures /E. A. Guggenheim. – Oxford: Clarendon-Press, 1952.-270p.
4. Шахпаронов, М. И. Введение в молекулярную теорию растворов / М.И Шахпаронов. – М.:Гостехиздат, 1956.-507 с.
5. Вагнер, К. Термодинамика сплавов /К. Вагнер. – Пер. с англ. – М.:Металлургиздат, 1957.-179 с.
6. Ламсден, Дж. Термодинамика сплавов /Дж. Ламсден. - Пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1959.-440 с.
7. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж.Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р.Берд. – Пер. с англ. – М.: ИИЛ., 1961.-929 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин /Н.М. Барон, Э. И. Квят, Е.А. Подгорная, А.М. Пономарёва, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева; под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М.,Л.: Химия, 1965.-138 с.
9. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, 1966.-512 с.
10. Эллиот, Дж. Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Дж. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969.-252 с.
11. Курс физической химии : в 2 т. Т.1 / Я. И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин; под ред. Я. И.Герасимова. – М.: Химия, 1970.-592 с.
12. Selected values of thermodynamic properties of binary alloys/ R. Hultgren, P. D. Desai, D.T.Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley. –MetalsPark, OH :ASFM, 1973.-1435 p.
13. Ферми, Э. Термодинамика / Э. Ферми. – Пер. с англ.- Харьков: Издательство Харьковского Университета, 1973.-136 с.
14. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов/ А.Г. Хачатурян. М.: Наука, 1974.-384 с.
15. Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт – Майер. Пер. с англ.- М.: Мир, 1980.-544 с.
16. Белоусов, В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов /В. П. Белоусов, М.Ю. Панов. – Л.: Химия, 1983.-264 с.

17. Жуховицкий, А.А. Физическая химия/ А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987.-688 с.
18. Григорян, В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Л.Н. Белянчиков.- М.: Металлургия, 1987.-272 с.
19. Люпис, К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1989.-503 с.
20. Пригожин, И.Р. Молекулярная теория растворов / И.Р. Пригожин. – Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1990.-360 с.
21. Levine, I.N. Physical Chemistry/ I.N. Levine.- New York etc.: McGraw-Hill, Inc., 1995.-901 p.

Оглавление

Введение	3
1. Основные законы термодинамики	11
1.1. Основные термодинамические переменные	11
1.2. Идеальный газ.....	13
1.3. Внутренняя энергия системы. Первое начало термодинамики	15
1.4. Полный дифференциал и потенциальная функция	16
1.5. Энтропия	17
1.6. Второе начало термодинамики	19
1.7. Статистическая интерпретация понятия энтропии	20
1.8. Третье начало термодинамики	24
1.9. Энтальпия	25
1.10. Свободная энергия Гельмгольца	26
1.11. Термодинамический потенциал Гиббса.....	28
1.12. Изменение термодинамических функций в результате процесса	29
1.13. Переход к интенсивным термодинамическим величинам в случае однокомпонентной и однофазной системы	31
1.14. Многофазная однокомпонентная система в состоянии термодинамического равновесия.....	32
1.15. Соответствие между эмпирическим и термодинамическим понятиями температуры.....	33
1.16. Химический потенциал идеального газа.....	34
1.17. Химический потенциал неидеального газа.....	35
1.18. Упругость пара однокомпонентной конденсированной фазы	39
1.19. Фазовые превращения в однокомпонентной системе	40
2. Основы термодинамической теории растворов	44
2.1. Способы выражения концентрации компонентов раствора	44
2.2. Парциальные молярные величины	45
2.3. Правило фаз Гиббса	48
2.4. Фазовые диаграммы бинарных систем	50
2.5. Смеси идеальных газов	56
2.6. Термодинамика химических реакций между компонентами газовой фазы	57
2.7. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции.....	59

2.8. Выражение парциальных величин через интегральные мольные величины и их производные	61
2.9. Бесконечно разбавленные растворы	64
2.10. Совершенные растворы	69
2.11. Реальные растворы	71
2.12. Теория регулярных растворов	78
2.13. Статистическая интерпретация теории регулярных растворов	84
2.14. Теория субрегулярных растворов	88
2.15. Квазихимическая теория	89
2.16. Атермальные растворы	93
2.17. Малоцентрированные бинарные сплавы	94
2.18. Малоцентрированные многокомпонентные сплавы	106
2.19. Соотношение взаимности для вагнеровских параметров взаимодействия	111
2.20. Металлургические параметры взаимодействия	114
2.21. Связь термодинамических параметров взаимодействия в бинарных растворах с вириальными коэффициентами	120
2.22. Взаимодействие электролита с неэлектролитом в разбавленных растворах	123
2.23. Экспериментальные данные по термодинамическим параметрам взаимодействия, энтальпийным и энтропийным параметрам	127
Заключение	135
Библиографический список	136

Учебное издание

Леонид Авраамович Большов
Владимир Иванович Богданов
Светлана Константиновна Корнейчук

ФИЗИКА

Термодинамическая теория растворов неэлектролитов

Учебное пособие

Редактор И.Т. Куликова

Подписано в печать 06.11.2013. Формат 60 × 90/16

Бумага писчая. Печать офсетная.

Усл.-п.л. 8,7. Тираж 100 экз. Заказ № 512.

Отпечатано: РИО, ВоГУ 160000, г. Вологда, ул. Ленина, 15