

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов вузов, обучающихся по специальности
«Физико-химические исследования
металлургических процессов».



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1987

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--|-----------|
| Предисловие | 5 |
| Глава 1. Общие термодинамические соотношения | 9 |
| 1. Парциальные и интегральные величины | 9 |
| 2. Относительные термодинамические функции | 13 |
| 3. Идеальный раствор и избыточные термодинамические функции | 14 |
| 4. Активность и коэффициент активности | 17 |
| 5. Разбавленные растворы | 22 |
| 6. Особенности концентрационной зависимости термодинамических функций | 26 |
| Глава 2. Металлические системы | 30 |
| 1. Методы экспериментального исследования термодинамических свойств сплавов | 30 |
| Метод измерения электродвижущих сил | 30 |
| Методы измерения давления насыщенного пара | 38 |
| Калориметрические методы | 55 |
| 2. Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций | 60 |
| 3. Связь термодинамических свойств со структурой жидких сплавов | 64 |
| Особенности строения жидких металлов и сплавов | 64 |
| Связь между характером отклонений от идеального поведения и межатомными взаимодействиями | 70 |
| Ассоциированные растворы | 79 |
| 4. Жидкие сплавы с сильным межатомным взаимодействием | 88 |
| Общая характеристика интерметаллических соединений | 88 |
| Влияние интерметаллических соединений на свойства жидких сплавов | 97 |
| 5. Гетерогенные равновесия с участием жидких сплавов | 108 |
| Уравнение кривой ликвидуса для идеальных растворов | 109 |
| Расчет фазовых диаграмм по термодинамическим данным | 113 |
| Расчет термодинамических характеристик жидкого сплава на основании фазовой диаграммы | 117 |
| Двухфазные равновесия жидкость—жидкость | 122 |
| Определение фазовых диаграмм из измерений ЭДС | 126 |
| Корректная и некорректная постановка задач при расчетах фазовых диаграмм | 128 |
| 6. Трехкомпонентные системы | 130 |
| Интегрирование уравнения Гиббса—Дюгема для трехкомпонентных систем | 130 |
| Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных систем по данным о граничных двухкомпонентных системах | 137 |

| | Стр. |
|--|-------------|
| Параметры взаимодействия в многокомпонентных системах | 146 |
| Глава 3. Солевые системы | 153 |
| 1. Электрохимические методы исследования термодинамических свойств расплавленных солей | 153 |
| Химические цепи с индивидуальными расплавленными солями | 154 |
| Химические цепи с расплавленными солевыми смесями | 158 |
| Применение катионпроводящих мембран в электрохимических исследованиях | 164 |
| Электроды сравнения и ряды потенциалов | 167 |
| 2. Давление насыщенного пара расплавленных солей | 176 |
| 3. Энтальпия смешения солевых систем | 183 |
| 4. Структурные особенности и концентрационная зависимость термодинамических функций | 185 |
| Глава 4. Взаимодействие в системах металл—соль в расплавленном состоянии | 197 |
| 1. Растворимость металлов в расплавленных солях | 197 |
| 2. Обменные процессы между расплавленными металлами и солями | 208 |
| 3. Процессы сплавообразования при электролизе расплавленных солей с жидкими и твердыми электродами | 214 |
| Сплавообразование на жидких электродах | 214 |
| Процессы рафинирования с жидкометаллическими электродами | 224 |
| Сплавообразование на твердых электродах | 228 |
| 4. Применение расплавленных солей и металлов в системах преобразования энергии | 234 |
| Рекомендательный библиографический список | 239 |

ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

1. Парциальные и интегральные величины

Образование металлического или солевого раствора из чистых компонентов сопровождается изменением термодинамических функций, описывающих данную систему. К числу таких функций относятся внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F , объем V . Рассмотрим прежде всего некоторые свойства, присущие этим функциям, понимая под Φ любую из указанных выше термодинамических характеристик. Наибольший интерес представляет зависимость термодинамических функций от состава раствора при заданных давлении и температуре. В общем случае для интересующей нас системы: $\Phi = f(p, T, n_1, n_2, n_3 \dots)$. Здесь p — давление; T — температура; $n_1, n_2, n_3 \dots$ — массы компонентов раствора, выраженные числом молей.

Полный дифференциал рассматриваемой функции

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, n_3 \dots} dp + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, n_3} dT + \\ + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, n_3 \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1, n_3} dn_2 + \dots \quad (1)$$

Обозначив $(\partial\Phi/\partial n_i)_{p, T, n_1, n_2 \dots} = \bar{\Phi}_i$, при постоянных p и T уравнение (1) можно записать более кратко:

$$d\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i.$$

Функция $\Phi = f(n_1, n_2, n_3 \dots)$ при постоянных p и T обладает следующей важной особенностью: если массы всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и величина соответствующего термодинамического свойства возрастает в то же число раз. Увеличение массы всех компонентов фазы в определенное число раз идентично увеличению массы всей фазы в то же число раз без изменения ее состава. Пропорциональность массе внутренней энергии, энтропии, объема вытекает из существа этих функций. Поскольку $H = U + pV$ и $G = U + pV - TS$, то величины энтальпии и энергии Гиббса также оказываются пропорциональными массе фазы.

Математически это свойство рассматриваемой функции можно записать так: $f(kn_1, kn_2, kn_3 \dots) = k^s f(n_1, n_2, n_3 \dots)$, где k — некоторый множитель. Функции нескольких переменных, подчиняющиеся уравнению такого вида, называются однородными функциями. Показатель степени множителя k в правой части уравнения — показатель однородности. В данном случае этот показатель равен единице и функция представляет собой однородную функцию первой степени.

Таким образом, при постоянных p и T рассматриваемые термодинамические функции являются однородными функциями масс компонентов первой степени. Свойства фазы, численно пропорциональные ее массе, носят название экстенсивных свойств.

Согласно теореме Эйлера, для однородной функции первой степени $f(x, y, z)$:

$$x(\partial f/\partial x) + y(\partial f/\partial y) + z(\partial f/\partial z) = f(x, y, z). \quad (2)$$

Применительно к функции $\Phi = f(n_1, n_2, n_3 \dots)$ по аналогии с (2) можно записать:

$$n_1 (\partial \Phi / \partial n_1)_{p, T, n_2, n_3, \dots} + n_2 (\partial \Phi / \partial n_2)_{p, T, n_1, n_3, \dots} + \\ + n_3 (\partial \Phi / \partial n_3)_{p, T, n_1, n_2, \dots} + \dots = \Phi.$$

С учетом введенного ранее обозначения получаем:

$$\Phi = n_1 \bar{\Phi}_1 + n_2 \bar{\Phi}_2 + n_3 \bar{\Phi}_3 + \dots = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i. \quad (3)$$

Подобного вида уравнения справедливы для всех экстенсивных функций. Так, например, для энергии Гиббса можно записать:

$$(\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2, \dots} = \bar{G}_i; \\ G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + n_3 \bar{G}_3 + \dots = \sum_i n_i \bar{G}_i. \quad (4)$$

Величины $\bar{\Phi}_i$ являются парциальными величинами. Они представляют собой частные производные от экстенсивного свойства фазы по массе компонента при постоянных давлении, температуре и массах остальных компонентов. Поскольку массы обычно выражаются в молях, то величины \bar{G}_i , \bar{H}_i , \bar{S}_i , \bar{V}_i и другие будут соответственно парциальными мольными величинами. Парциальная мольная энергия Гиббса \bar{G}_i одновременно носит название химического потенциала μ_i .

Все парциальные мольные величины соответствуют по-

стоянству p и T . Величины $(\partial U/\partial n_i)_{v,s}$, $(\partial H/\partial n_i)_{p,s}$ и др., равные химическим потенциалам, не являются парциальными.

Дифференцируя уравнение (4) и учитывая, что $\bar{G}_i = \mu_i$, получаем:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5)$$

В то же время полный дифференциал энергии Гиббса, рассматриваемой как функция естественных переменных (p и T) и чисел молей компонентов, равен

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Левые части уравнений (5) и (6) идентичны. Таким образом, правые части этих уравнений равны между собой, и получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i - Vdp + SdT = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7), связывающее изменение интенсивных параметров системы, носит название фундаментального уравнения Гиббса. В него могут входить дополнительные члены, отражающие наличие в системе других интенсивных параметров (напряженность электрического поля и т. п.). При постоянных p и T получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

В общем случае

$$\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) справедливо для любой из парциальных величин и носит название основного уравнения для парциальных величин. В литературе уравнения такого типа часто называют уравнениями Гиббса—Дюгема.

Следует отметить, что понятие о парциальных мольных величинах в равной мере относится и к гомогенным, и к гетерогенным системам. При этом химические потенциалы i -того компонента равны в сосуществующих фазах, а парциальные мольные энтропия и энтальпия скачкообразно изменяются при переходе границы раздела фаз.

В рассматриваемых нами системах основной способ выражения состава — отношение массы компонента к сумме

масс всех компонентов. Если массы выражены в молях, то получаем мольную долю:

$$x_i = n_i / \sum_i n_i; \quad \sum_i x_i = 1.$$

Уравнения (3) и (8) тогда примут вид¹:

$$\Phi = \sum_i x_i \bar{\Phi}_i; \quad \sum x_i d\bar{\Phi}_i = 0. \quad (9)$$

Парциальные мольные величины как функции состава фазы можно найти, если известна зависимость общей величины

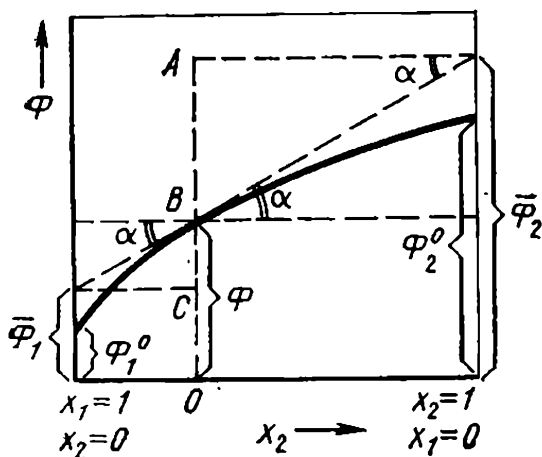


Рис. 1. Схема определения парциальных величин

соответствующей термодинамической характеристики от состава. Для простоты рассмотрим двойную систему. Задача состоит в том, чтобы вычислить, например $\bar{\Phi}_1$ или $\bar{\Phi}_2$, если известна зависимость Φ от состава. Предположим, что графически эта зависимость выражается кривой, показанной на рис. 1. На основании уравнения (9) для двойной системы можно записать:

$$\Phi = x_1 \bar{\Phi}_1 + x_2 \bar{\Phi}_2 \text{ или } \Phi = (1 - x_2) \bar{\Phi}_1 + x_2 \bar{\Phi}_2, \quad (10)$$

так как $x_1 + x_2 = 1$. Величина Φ , как уже отмечалось, в данном случае относится к одному молю раствора.

Как видно

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1 + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (11)$$

Для двухкомпонентной системы можно записать: $\bar{\Phi}_1 = f(x_2)$; $\bar{\Phi}_2 = f(x_2)$.

$$\text{Тогда } d\bar{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} dx_2; \quad d\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} dx_2.$$

С учетом этих выражений и в соответствии с уравнением (9) сумма двух последних слагаемых в правой части уравнения (11) равна нулю. Таким образом, принимая во вни-

¹ Поскольку в дальнейшем мы будем относить термодинамические характеристики всегда только к молю, мы не вводим дополнительных индексов, переходя от уравнения (3) к уравнению (9), хотя в первом случае Φ относится к системе в целом, а во втором — к молю.

мание (10), мы получаем два уравнения, позволяющие выразить $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ через значения Φ и $(\partial\Phi/\partial x_2)_{p,T}$:

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi - x_2(\partial\Phi/\partial x_2)_{p,T}; \quad (12)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \Phi + (1 - x_2)(\partial\Phi/\partial x_2)_{p,T}. \quad (13)$$

Соотношения (12) и (13) лежат в основе простого графического метода определения $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$. Из рис. 1 видно, что $\partial\Phi/\partial x_2 = \text{tg } \alpha$, а $OB = \Phi$. Соотношения $\bar{\Phi}_1 = OB - BC$ и $\bar{\Phi}_2 = OB + BA$ совпадают с уравнениями (12) и (13). Касательная к кривой $\Phi = f(x_2)$ в данной точке отсекает на осях ординат отрезки, отвечающие величинам $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ для заданного на рис. 1 состава. Величины Φ_1° и Φ_2° — мольные значения Φ для чистых компонентов 1 и 2 при постоянных p и T .

Уравнению (12) можно придать вид, сходный с уравнением (13):

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi + (1 - x_1)(\partial\Phi/\partial x_1)_{p,T}.$$

2. Относительные термодинамические функции

При термодинамическом описании систем, особенно когда речь идет об энергетических характеристиках (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия), обычно приходится иметь дело не с полным значением соответствующего экстенсивного свойства, а с его изменением при образовании фазы соответствующего состава из чистых компонентов. В связи с этим вводят понятие об относительных термодинамических функциях.

Разность между парциальной мольной величиной компонента в растворе $\bar{\Phi}_i$ и мольной величиной для чистого компонента Φ_i° называется относительной парциальной мольной величиной: $\Delta\bar{\Phi}_i = \bar{\Phi}_i - \Phi_i^\circ$.

Для чистого компонента в качестве стандартного состояния выбирают термодинамически наиболее устойчивое состояние при данной температуре. В отдельных случаях за стандартное состояние принимают переохлажденные жидкости.

Наряду с относительными парциальными мольными величинами каждого из компонентов, следует ввести понятие об относительных интегральных мольных величинах для системы в целом:

$$\Delta\Phi = \Phi - \sum_i x_i \Phi_i^\circ = \sum_i x_i \Delta\bar{\Phi}_i.$$

Величину относительного интегрального мольного свойства для двухкомпонентной системы определяют следующим образом:

$$\Delta\Phi = \Phi - (x_1 \Phi_1^\circ + x_2 \Phi_2^\circ) = x_1 \Delta\bar{\Phi}_1 + x_2 \Delta\bar{\Phi}_2.$$

Графическое выражение зависимости относительных интегральных величин от состава всегда будет иметь иной вид, чем это было представлено на рис. 1 для полных величин.

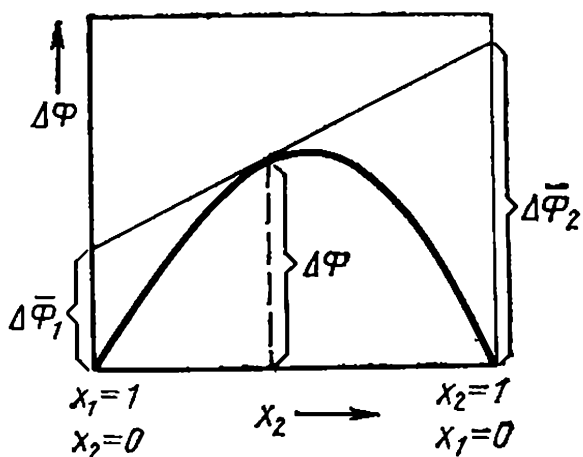


Рис. 2. Графическое изображение связи между относительными парциальными и интегральными величинами

Парциальные мольные функции смешения (относительные парциальные мольные величины) в двойной системе равны нулю для компонента 1 при $x_1=1$, а для компонента 2 — при $x_2=1$. Соответственно, величина $\Delta\Phi$ равна нулю как при $x_1=1$ ($x_2=0$), так и при $x_2=1$ ($x_1=0$).

Для связи между относительными парциальными и интегральными величинами справедливы соотношения того же вида, как и для полных величин:

$$\Delta\bar{\Phi}_1 = \Delta\Phi + (1 - x_1)(\partial\Delta\Phi/\partial x_1); \quad (14)$$

$$\Delta\bar{\Phi}_2 = \Delta\Phi + (1 - x_2)(\partial\Delta\Phi/\partial x_2). \quad (15)$$

Типичная кривая, иллюстрирующая расчеты по уравнениям такого вида, как (14) и (15), приведена на рис. 2.

3. Идеальный раствор и избыточные термодинамические функции

При анализе термодинамических свойств металлических и солевых систем, как и любых других фаз переменного состава, большое значение имеет понятие об идеальном (совершенном) растворе. Под идеальным обычно понимается раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^\circ x_i, \quad (16)$$

где p_i — давление насыщенного пара компонента i над раствором; p_i° — давление насыщенного пара компонента i над чистым компонентом при той же температуре.

Уравнение (16) может быть получено в том случае, если для химических потенциалов компонента в жидкой $\mu_i^{\text{ж}}$ и паровой $\mu_i^{\text{п}}$ фазах справедливы следующие выражения:

$$\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i^{\circ, \text{ж}} + RT \ln x_i; \quad \mu_i^{\text{п}} = \mu_i^{\circ, \text{п}} + RT \ln p_i.$$

Условием равновесия между жидкостью и паром является равенство химических потенциалов для каждого из компонентов в соответствующих фазах: $\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i^{\text{п}}$.

Поскольку для чистого компонента $x_i = 1$, а давление насыщенного пара равно p_i° , можно записать: $\mu_i^{\circ, \text{ж}} = \mu_i^{\circ, \text{п}} + RT \ln p_i^{\circ}$. Отсюда получаем: $\mu_i^{\circ, \text{ж}} - \mu_i^{\circ, \text{п}} = RT \ln p_i^{\circ}$.

Это приводит к искомому результату: $RT \ln p_i = RT \ln p_i^{\circ} + RT \ln x_i$, что и является законом Рауля в форме уравнения (16).

Относительная парциальная мольная энергия Гиббса для компонента в идеальном растворе оказывается равной:

$$\Delta \bar{G}_i^{\text{ид}} = \bar{G}_i - G_i^{\circ} = \mu_i - \mu_i^{\circ} = RT \ln x_i. \quad (17)$$

Изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование двухкомпонентного идеального раствора, равно:

$$\Delta G^{\text{ид}} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (18)$$

Из представлений о характеристических функциях следует

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \text{ или } (\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S.$$

Тогда на основании уравнения (18) для изменения энтропии при образовании идеальной двухкомпонентной системы в изобарических условиях получаем:

$$\Delta S^{\text{ид}} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (19)$$

Для парциальной мольной энтропии смешения справедливо соотношение:

$$(\partial \Delta \bar{G}_i / \partial T)_p = -\Delta \bar{S}_i \quad (20)$$

и тогда из уравнения (17) вытекает: $\Delta \bar{S}_i^{\text{ид}} = -R \ln x_i$.

Величины относительных парциальных и интегральных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения связаны между собой соотношениями:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i; \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Из уравнений (17) — (20) видно, что при образовании идеального раствора: $\Delta \bar{H}_i^{\text{ид}} = 0$; $\Delta H = 0$.

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие образование идеального двухкомпонентного раствора.

Известно, что $(\partial G/\partial p)_T = V$ и соответственно $(\partial \Delta \bar{G}_i/\partial p)_T = \Delta \bar{V}_i$. Для идеального раствора $\Delta \bar{G}_i^{\text{ид}} = RT \ln x_i$ и отсюда

$$RT (\partial \ln x_i/\partial p)_T = \Delta \bar{V}_i^{\text{ид}} = 0,$$

так как x_i не зависит от давления. Следовательно, образование идеального раствора не сопровождается изменением объема: $\Delta \bar{V}_i^{\text{ид}} = 0$; $\Delta V_{\text{ид}} = 0$.

В связи с тем, что реальные системы существенно отклоняются в своем поведении от идеальных, для характери-

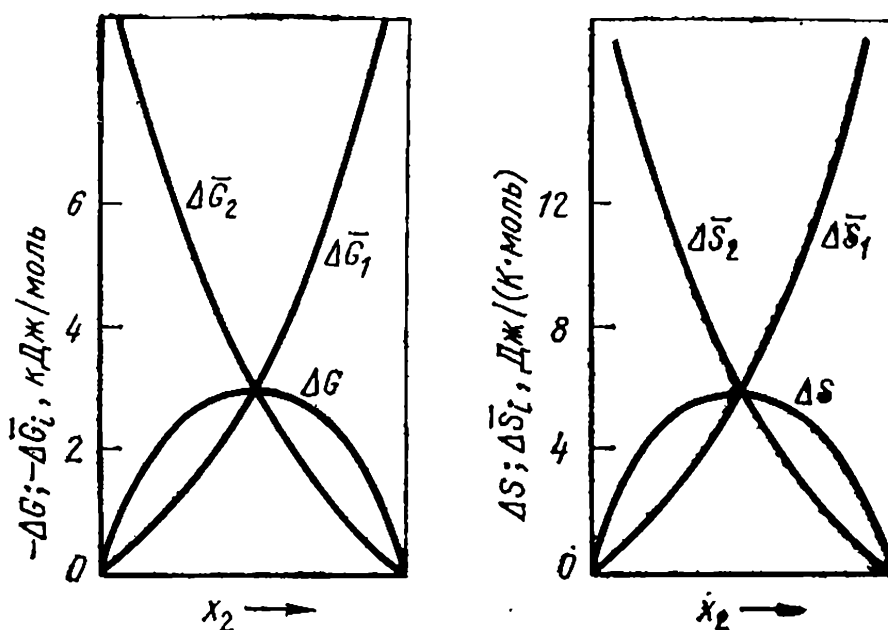


Рис. 3. Кривые парциальных и интегральных молярных энергий Гиббса ΔG и энтропии ΔS при образовании идеальной двухкомпонентной системы

ки этих отклонений целесообразно ввести понятие об избыточных термодинамических функциях смешения. Так, для энергии Гиббса можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{\text{ид}} + \Delta G^{\text{изб}}; \quad \Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - \Delta G^{\text{ид}} = \\ &= \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i. \end{aligned}$$

Для двухкомпонентной системы:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{изб}} &= \Delta G - RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); \quad \Delta \bar{G}_1^{\text{изб}} = \\ &= \Delta \bar{G}_1 - RT \ln x_1; \\ \Delta \bar{G}_2^{\text{изб}} &= \Delta \bar{G}_2 - RT \ln x_2; \quad \Delta G^{\text{изб}} = x_1 \Delta \bar{G}_1^{\text{изб}} + x_2 \Delta \bar{G}_2^{\text{изб}}. \end{aligned}$$

Для энтропии:

$$\Delta S = \Delta S^{\text{ид}} + \Delta S^{\text{изб}};$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = \Delta S - \Delta S^{\text{ид}} = \Delta S - R \sum_i x_i \ln x_i;$$

$$\Delta \bar{S}_1^{\text{изб}} = \Delta \bar{S}_1 + R \ln x_1;$$

$$\Delta \bar{S}_2^{\text{изб}} = \Delta \bar{S}_2 + R \ln x_2;$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = x_1 \Delta \bar{S}_1^{\text{изб}} + x_2 \Delta \bar{S}_2^{\text{изб}}.$$

Поскольку $\Delta H^{\text{ид}} = 0$ и $\Delta V^{\text{ид}} = 0$, применение термина «избыточные функции» для энтальпии и объема не имеет смысла.

Для избыточных функций справедливы все общие соотношения между интегральными и парциальными величинами.

Величина ΔG для равновесных систем всегда отрицательна. Это вытекает из общего положения, что при постоянных давлении и температуре все самопроизвольные процессы сопровождаются убылью энергии Гиббса. Тогда: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Каких-либо ограничений для знаков ΔH и ΔS нет. Если $\Delta H > 0$, то $\Delta S > 0$ и $T\Delta S > \Delta H$; если $\Delta H = 0$, то $\Delta S > 0$; если $\Delta H < 0$, то $\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$.

В последнем случае по абсолютной величине ΔH должно превышать произведение $T\Delta S$. Аналогичные соотношения распространяются и на парциальные мольные энтальпию и энтропию.

Для избыточной энергии Гиббса можно записать $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{изб}} \geq 0$.

Величина $\Delta G^{\text{изб}}$ определяется характером отклонений системы от идеального поведения. Для отрицательных значений $\Delta G^{\text{изб}}$ каких-либо принципиальных ограничений нет. Ограничения для положительных значений $\Delta G^{\text{изб}}$ рассмотрены в гл. 2, разд. 3.

4. Активность и коэффициент активности

Как уже отмечалось, для идеальных систем существует простая связь между величиной химического потенциала и содержанием компонента в растворе. Для описания реальных систем вводят понятие об активности, и выражение для химического потенциала приобретает вид

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2, \dots} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (21)$$

В свою очередь $a_i = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$, т. е. активность компонента зависит от температуры, давления, состава. Для си-

стем в изобарно-изотермических условиях активность зависит только от состава. Связь между активностью компонента и его содержанием в рассматриваемой фазе удобно представить в виде $a_i = \gamma_i x_i$, где γ_i — коэффициент активности, суммарно выражающий степень отклонения раствора от идеального поведения.

Из уравнения (21) следует, что $\mu_i = \mu_i^\circ$ при $a_i = 1$. Такое состояние называют стандартным и вопрос об изменении μ_i с составом сводится к определению вида функции $a_i = f(x_1, x_2 \dots)$ через коэффициент активности $\gamma_i = f(x_1, x_2 \dots)$. Выбор стандартного состояния — это выбор удобной начальной

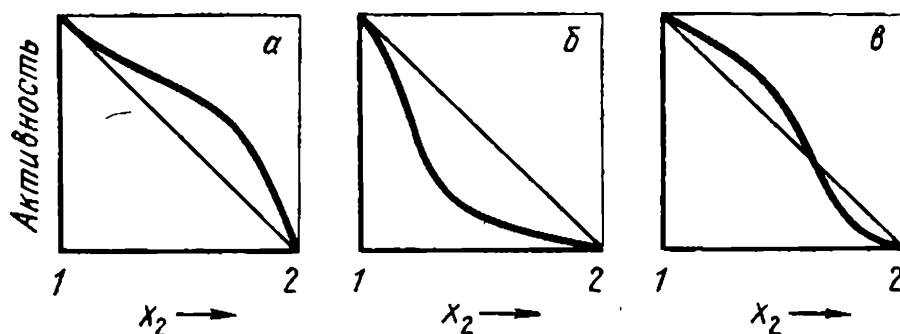


Рис. 4. Изотермы активности при положительных (а), отрицательных (б) и знакопеременных (в) отклонениях от закона Рауля

точки отсчета для последующего вычисления зависимости химического потенциала от состава раствора. Для металлических систем за стандартное состояние удобно принять чистый металл: $a_i = 1$ при $x_i = 1$. Соответственно $\gamma_i = 1$ при $x_i = 1$.

Свойства чистых компонентов при таком выборе стандартного состояния определяются функцией $\mu_i^\circ = f(T, p)$.

Изменение химического потенциала компонента при образовании сплава в изобарно-изотермических условиях оказывается равным

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i. \quad (22)$$

При указанном выше выборе стандартного состояния для двухкомпонентного раствора можно записать: при $x_1 = 1$ $a_1 = 1$ и $\gamma_1 = 1$; при $x_2 = 1$ $a_2 = 1$ и $\gamma_2 = 1$. Если образуется идеальный раствор, т. е. выполняется закон Рауля, то при всех составах $a_1 = x_1$, $\gamma_1 = 1$, $a_2 = x_2$, $\gamma_2 = 1$.

В общем случае в зависимости от характера взаимодействия между компонентами могут наблюдаться положительные ($a_i > x_i$, $\gamma_i > 1$), отрицательные ($a_i < x_i$, $\gamma_i < 1$) или знакопеременные (в зависимости от состава $\gamma_i > 1$ или $\gamma_i < 1$) отклонения от идеального поведения. Типичные изотермы активности приведены на рис. 4.

Интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема. Большинство из эксперимента определяют концентрационную зависимость активности и соответственно коэффициента активности только одного из компонентов системы. Для второго компонента эти величины могут быть получены с помощью уравнения Гиббса—Дюгема. Для коэффициентов

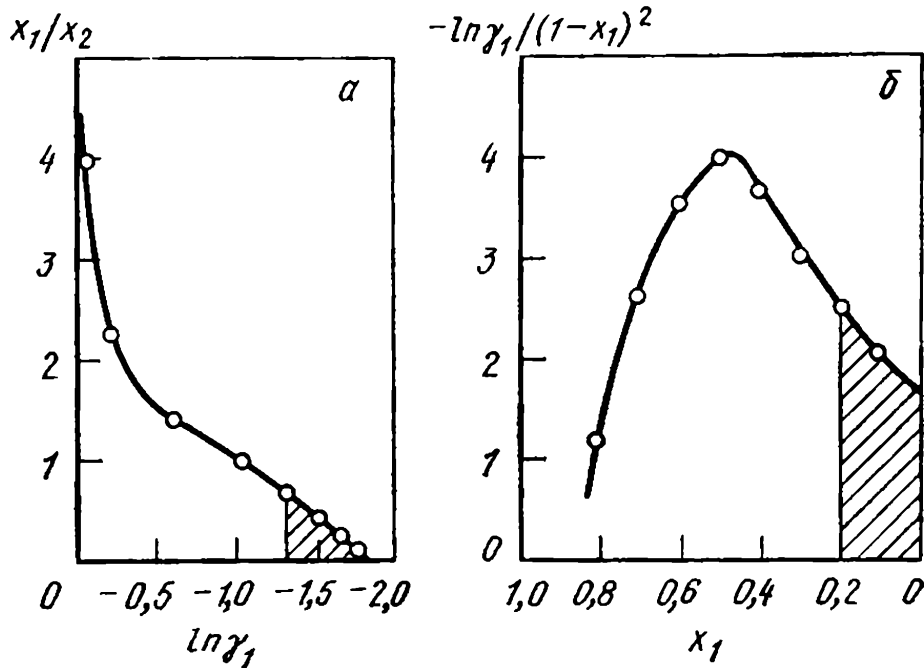


Рис. 5. Графическое интегрирование при расчетах с помощью уравнений: а — (24); б — (25)

активности двухкомпонентной системы уравнение (9) можно записать так:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0; \quad (23)$$

$$\text{отсюда } d \ln \gamma_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1;$$

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_1 \text{ при } x_2=1}^{\ln \gamma_1 \text{ при } x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (24)$$

Это уравнение довольно часто используют для определения γ_2 при известной зависимости γ_1 от состава. Соответствующее построение приведено на рис. 5. При $x_2=1$ ($x_1=0$) величина $\ln \gamma_1$ имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь на рис. 4, а соответствует подынтегральному выражению в уравнении (24). Для рассматриваемой системы достаточно точное определение этой площади не вызывает затруднений. Однако часто форма графика оказывается менее удобной для определения подынтегрального выражения.

Даркен предложил при интегрировании уравнения (23) пользоваться вспомогательной функцией

$$\alpha_1 = \ln \gamma_1 / (1 - x_1)^2 = \ln \gamma_1 / x_2^2.$$

Тогда $\ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2$; $d \ln \gamma_1 = 2 \alpha_1 x_2 dx_2 + x_2^2 d \alpha_1$. Подставив это выражение в уравнение (24), получим

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} 2 \alpha_1 x_1 dx_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} x_1 x_2 d \alpha_1.$$

В свою очередь

$$\int_{x_2=1}^{x_2} x_1 x_2 d \alpha_1 = \alpha_1 x_1 x_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 x_1 dx_1 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 x_2 dx_1.$$

И далее получаем:

$$\ln \gamma_2 = - \alpha_1 x_1 x_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 dx_2$$

или

$$\ln \gamma_2 = - \alpha_1 x_1 x_2 + \int_{x_1=0}^{x_1} \alpha_1 dx_1. \quad (25)$$

Уравнение (25) для любых двухкомпонентных систем является удобной интегральной формой уравнения Гиббса—Дюгема. Величину интеграла легко определить графически (рис. 5, б).

Из уравнения (25) вытекает столь же удобная интегральная форма уравнения Гиббса—Дюгема и для других избыточных функций. Действительно,

$$\ln \gamma_2 = - \frac{\ln \gamma_1 x_1 x_2}{x_2^2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\ln \gamma_1}{(1 - x_1)^2} dx_1.$$

Умножим все члены этого уравнения на RT и, зная, что $\Delta \bar{G}_i^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_i$, получим

$$\Delta \bar{G}_2^{\text{изб}} = - \frac{x_1 \Delta \bar{G}_1^{\text{изб}}}{x_2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta \bar{G}_1^{\text{изб}}}{(1 - x_1)^2} dx_1.$$

Учитывая, что

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1 \Delta \bar{G}_1^{\text{изб}} + x_2 \Delta \bar{G}_2^{\text{изб}}, \quad (26)$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta \bar{G}_1^{\text{изб}}}{(1 - x_1)^2} dx_1. \quad (27)$$

Аналогичным образом можно получить

$$\begin{aligned} \Delta H &= (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta \bar{H}_1}{(1 - x_1)^2} dx_1 \text{ и } \Delta S^{\text{изб}} = \\ &= (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta \bar{S}_1^{\text{изб}}}{(1 - x_1)^2} dx_1. \end{aligned}$$

Регулярные и атермальные растворы. При переходе от стандартного состояния (чистый компонент) к жидкому сплаву произвольного состава изменение химического потенциала равно: $\Delta \mu_i = RT \ln a_i = RT \ln x_i \gamma_i$.

Для идеального раствора переходу между теми же состояниями отвечает изменение химического потенциала $\Delta \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln x_i$. Разность между величиной $\Delta \mu_i$, относящейся к реальной системе, и $\Delta \mu_i^{\text{ид}}$ равна $\Delta \mu_i - \Delta \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i$. Величина $RT \ln \gamma_i$ отражает различие в поведении i -того компонента в реальном растворе по сравнению с идеальным при определенном составе.

Поскольку μ_i — парциальная мольная энергия Гиббса, некоторые сведения о природе неидеальной системы можно получить, рассмотрев, с какой из составляющих функции G (H или TS) связана неидеальность, т. е. какова причина неравенства $\Delta \mu_i \neq \Delta \mu_i^{\text{ид}}$.

Для определенной группы растворов с небольшими отклонениями от идеального поведения можно принять, что изменение парциальной мольной энтропии каждого из компонентов при его переходе в раствор данного состава равно этой же величине для идеального раствора:

$$\Delta \bar{S}_i = \Delta \bar{S}_i^{\text{ид}} = -R \ln x_i; \quad \Delta S = \Delta S^{\text{ид}}; \quad \Delta S^{\text{изб}} = 0.$$

Такие растворы по предложению Гильдебранда называются регулярными. Концепция регулярных растворов благодаря существенному расширению расчетных возможностей получила довольно широкое распространение для металлических, солевых или оксидных расплавов.

Из уравнений (17), (22), а также общего соотношения $\Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i$ для регулярных растворов следует

$$RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \Delta\bar{H}_i + RT \ln x_i;$$

$$\Delta\bar{H}_i = RT \ln \gamma_i. \quad (28)$$

Наличие теплоты смешения в регулярных растворах является единственной причиной отклонений от идеальности. Для определения коэффициента активности компонента регулярного раствора достаточно знать только парциальную мольную теплоту смешения этого компонента.

Рассмотрим также группу растворов, для которых теплота смешения равна нулю. Отсутствие теплового эффекта при смешении характерно для идеального раствора, но и некоторые реальные системы, не удовлетворяя всем требованиям идеального раствора, могут иметь малые теплоты смешения. Такие неидеальные растворы называются атермальными. По существу идеальные растворы являются предельным случаем атермальных растворов.

Поскольку $\Delta\bar{H}_i = 0$, уравнение (28) примет вид $\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i = -T\Delta\bar{S}_i$. Отсюда

$$RT \ln \gamma_i = -T\Delta\bar{S}_i - RT \ln x_i = -T(\Delta\bar{S}_i + R \ln x_i)$$

или

$$RT \ln \gamma_i = -T\Delta\bar{S}_i^{\text{изб}}; \quad \ln \gamma_i = -\frac{\Delta\bar{S}_i^{\text{изб}}}{R}.$$

5. Разбавленные растворы

Рассмотрим особенности термодинамического описания бинарных систем, в жидкой фазе которых содержание одного из компонентов значительно превышает содержание другого. К такого рода системам обычно применяют термин «разбавленный раствор». В количественном отношении этот термин является довольно неопределенным, так как нельзя указать какие-то концентрационные границы, в пределах которых раствор следует считать «разбавленным». В каждом отдельном случае представление о степени разбавленности раствора связано с тем, какие свойства его и с какой точностью исследуют.

Описанная нами ранее нормировка термодинамических функций, когда за стандартное состояние принимается чистый компонент при определенных давлении и температуре, обычно называется симметричной. При таком способе нормировки компоненты раствора равноправны. Разделить ком-

Таблица 1. Предельные коэффициенты активности натрия и энтальпии смешения ряда жидких сплавов при 800 К

| Металл-растворитель | $\gamma_{\text{Na}}^{\infty}$ | $\Delta \bar{H}_{\text{Na}}^{\infty}$ | ΔH_{max} |
|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| | | кДж/моль | |
| Ga | 0,52 | -36,2 | -1,7 |
| Cd | 0,19 | -38,2 | -4,4 |
| In | 0,09 | -40,8 | -9,5 |
| Sn | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | -45,4 | -19,5 |
| Bi | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | -73,2 | -42,0 |
| Te | $9,3 \cdot 10^{-11}$ | -184,1 | -104 |

поненты на растворитель и растворенное вещество можно лишь условно. Описание свойств растворов с помощью полных и избыточных термодинамических функций смешения основано именно на симметричном способе нормировки.

В случае сильно разбавленных растворов при симметричной нормировке коэффициент активности растворителя оказывается близок к единице, а коэффициент активности растворенного вещества может колебаться в широких пределах, составляющих несколько порядков. Коэффициенты активности растворенного вещества при высоком разбавлении, когда $x_i \rightarrow 0$, называют предельными коэффициентами активности и обозначают γ_i^{∞} .

Предельный коэффициент активности растворенного вещества является важной термодинамической характеристикой системы, отражающей особенности взаимодействия между компонентами. Так, например, предельный коэффициент активности натрия в различных растворителях симбатно изменяется с максимальным значением энтальпии смешения ΔH_{max} (табл. 1).

Рассмотрим предельные значения других парциальных мольных величин. На основании уравнений (9) и (11) можно записать:

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0 \quad (29)$$

где

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}} = - \frac{x_2}{x_1}. \quad (30)$$

Из уравнения (29), в частности, следует, что производные $\left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T}$ и $\left(\frac{\partial \Delta \bar{\Phi}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}$ должны иметь разные

знаки и что экстремальные значения $\Delta\bar{\Phi}_1$ и $\Delta\bar{\Phi}_2$ должны быть у этих величин при одном и том же составе.

Анализ уравнения (29) при $x_2 \rightarrow 0$ позволяет сделать заключение, что возможны два следующих варианта сочетания производных:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial\Delta\bar{\Phi}_2/\partial x_2)_{p,T} = \pm \infty \text{ и } \lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial\Delta\bar{\Phi}_1/\partial x_2)_{p,T} \neq 0$$

или $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial\Delta\bar{\Phi}_2/\partial x_2)_{p,T} \neq \pm \infty$ и $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial\Delta\bar{\Phi}_1/\partial x_2)_{p,T} = 0$. (31)

Опыт показывает, что предельные значения парциальных мольных энтальпий и объемов растворенных веществ при $x_2 \rightarrow 0$ являются конечными и, следовательно, выполняются соотношения (31):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial\Delta\bar{H}_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} \neq \pm \infty; \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial\Delta\bar{H}_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0.$$

Уравнения аналогичного вида можно записать для парциальных мольных объемов компонентов ($\Delta\bar{V}_1$ и $\Delta\bar{V}_2$). Величины $\Delta\bar{H}_{Na}^\infty$ в различных растворителях приведены в табл. 1.

Для парциальных мольных энтропии и энергии Гиббса выполняются условия (31). При $x_i \rightarrow 0$ $\Delta\mu_i \rightarrow -\infty$ и касательные к кривой $\Delta G = f(x_2)$ при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$ направлены вертикально.

В ряде случаев для разбавленных растворов более целесообразна несимметричная нормировка термодинамических функций. Компоненты раствора в этом случае не являются равноправными, в качестве стандартного состояния выбирают состояние бесконечно разбавленного раствора. Тогда для растворителя (компонент 1) можно записать: $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \gamma_1$ и здесь по-прежнему $\gamma_1 \rightarrow 1$ при $x_1 \rightarrow 1$, но для растворенного вещества (рассматриваем бинарный раствор 1—2) положение меняется. Обозначим коэффициент активности компонента 2, приняв за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор γ_2° , активность a_2 и стандартный химический потенциал $(\mu_2^\circ)'$. Тогда для растворенного компонента можно записать: $\mu_2 = (\mu_2^\circ)' + RT \ln x_2 \gamma_2$, где $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $x_2 \rightarrow 0$.

Для того чтобы показать переход от одного стандартного состояния (симметричная нормировка) к другому (несимметричная нормировка), запишем выражения для химичес-

кого потенциала компонента 2, применив различную нормировку:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2; \quad \mu_2 = (\mu_2^\circ)' + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2'$$

Естественно, что величина μ_2 не зависит от выбора стандартного состояния. При $x_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ и $\gamma_2' \rightarrow 1$. Следовательно, $(\mu_2^\circ)' = \mu_2^\circ + RT \ln \gamma_2^\infty$ и $RT \ln \gamma_2 = RT \ln \gamma_2' + RT \ln \gamma_2^\infty$. Отсюда вытекает простая связь между коэффициентами активности: $\gamma_2 / \gamma_2^\infty = \gamma_2'$.

Если при данной мольной доле x_2 активность растворенного компонента, отнесенную к чистому компоненту, сравнить с активностью, отнесенной к бесконечно разбавленному раствору, то

$$a_2/a_2' = \gamma_2 x_2 / \gamma_2' x_2 = \gamma_2^\infty. \quad (32)$$

Относительный химический потенциал компонента в растворе также будет различен в зависимости от выбранного стандартного состояния. Если за стандартное состояние принят бесконечно разбавленный раствор, то

$$\Delta \mu_2' = \mu_2 - (\mu_2^\circ)' = RT (\ln \gamma_2' + \ln x_2).$$

Разность между $\Delta \mu_2$ и $\Delta \mu_2'$ равна:

$$\Delta \mu_2 - \Delta \mu_2' = (\mu_2^\circ)' - \mu_2^\circ = RT \ln (\gamma_2 / \gamma_2') = RT \ln \gamma_2^\infty.$$

В металлургической практике иногда удобно выбирать в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор, состав которого выражается в процентах по массе (q_i). Тогда: $a_i''/q_i = 1$ при $q_i \rightarrow 0$.

Рассмотрим этот случай для двухкомпонентной системы. Обозначим активность и коэффициент активности растворенного компонента a_2'' и γ_2'' . Соответственно $a_2'' = \gamma_2'' q_2$, когда q_2 имеет конечное значение. Сравнивая активность компонента 2, отнесенную к чистому веществу, как к стандартному состоянию (a_2), с активностью, отнесенной к бесконечно разбавленному раствору, состав которого выражен в процентах по массе (a_2''), при одном и том же фактическом содержании компонента 2 в смеси, получаем:

$$a_2/a_2'' = \gamma_2 x_2 / \gamma_2'' q_2 = \gamma_2^\infty \cdot x_2 / q_2. \quad (33)$$

При очень малых содержаниях компонента 2 в растворе отношение между его мольной долей и процентом по массе имеет вид: $x_2/q_2 = M_1/100M_2$, где M_1 и M_2 — мольные

массы (массы 1 моля данного вещества) растворителя и растворенного компонента. Уравнение (33) тогда можно записать в виде:

$$a_2/a_2'' = \gamma_2^\infty \cdot M_1/100M_2. \quad (34)$$

В отдельных случаях за стандартное состояние принимают раствор при концентрации в нем растворенного компонента, равной 1 % (по массе). С позиций термодинамики такой прием нельзя признать удачным. При выражении состава раствора через моляльность в качестве стандартного состояния выбирают его состояние при моляльности, равной единице. Приведенные выше рассуждения позволяют во всех случаях установить связь между величинами стандартного химического потенциала, активности и коэффициента активности при различном выборе стандартного состояния. Величина химического потенциала компонента в данной системе μ_i во всех случаях будет одной и той же, независимо от способа выбора стандартного состояния компонента и принятой шкалы выражения состава раствора. Это и служит основой при всех пересчетах.

Выбрав стандартное состояние, надо при расчете все величины относить к этому стандарту. Нежелательно для многокомпонентных систем иметь разные способы выбора стандартного состояния растворенных веществ (например, для i -того и k -того компонентов). Разные способы выбора скажутся на величинах активности, затруднят расчет термодинамических характеристик, константы равновесия и др.

Для многофазных систем допускается выбор для одного и того же i -того компонента различного стандартного состояния в различных фазах.

Вопрос о взаимном влиянии компонентов, если в одном растворителе содержится несколько растворенных веществ, рассмотрен в гл. 2.

6. Особенности концентрационной зависимости термодинамических функций

Экспериментально установлено, что при малых содержаниях растворенного вещества его парциальное давление пропорционально мольной доле:

$$p_2 = K_{\Gamma} x_2. \quad (35)$$

Это выражение известно под названием закона Генри и величина K_{Γ} , зависящая от температуры и давления, носит название константы Генри. Вид уравнения (35) по существу не зависит от способа выражения состава, поскольку при малых содержаниях растворенного вещества его концентрации различного вида (мольные доли, массовые проценты,

Величины $\Delta \bar{G}_{1(y, x_2=0)}$ и $\Delta \bar{G}_{3(y, x_2=0)}$ находят из данных, относящихся к граничной системе 1—3. Взятые в квадратные скобки подынтегральные выражения в уравнениях (139) и (140) могут быть найдены графически путем построения касательной к кривой $\Delta \bar{G}_2^{изб} / (1-x_2)^2 = f(y)$ (рис. 65).

При интегрировании уравнения Гиббса — Дюгема по обоим рассмотренным методам требуются одни и те же исходные экспериментальные данные по одним и тем же лучевым разрезам. В основном методы различаются последовательностью математических операций: в методе Даркена

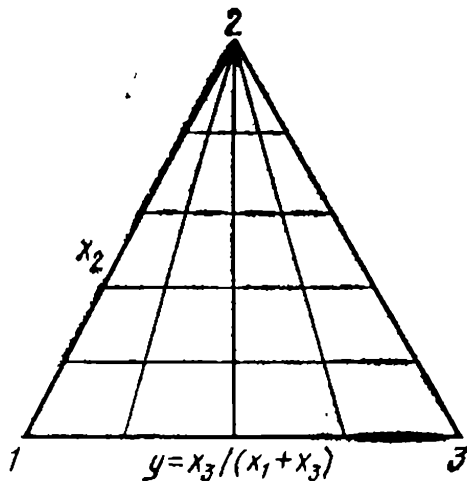


Рис. 64. Расположение разрезов при расчетах по методу Вагнера

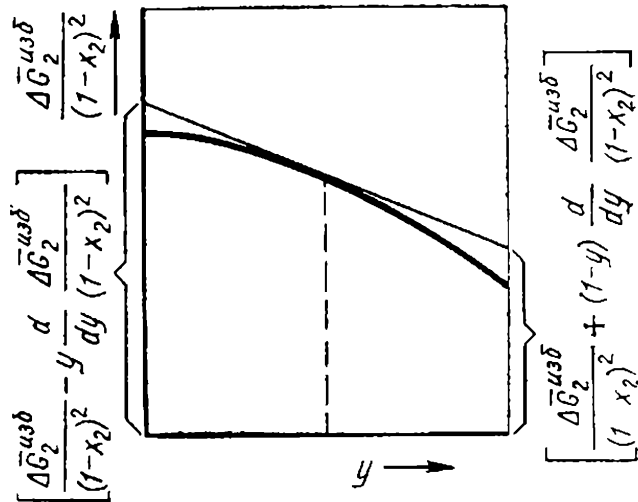


Рис. 65. Схема расчетов по уравнениям (139) и (140)

вначале проводят интегрирование, находят интегральные величины (например, $\Delta \bar{G}^{изб}$), а затем путем графического дифференцирования определяют величины избыточных парциальных мольных термодинамических функций с помощью уравнений (135) и (136). В методе Вагнера, наоборот, графическое дифференцирование предшествует операции интегрирования. Если речь идет о вычислении только интегральных свойств тройной системы и имеются сведения о термодинамических характеристиках бинарной системы 1—3, то метод Даркена более предпочтителен. Если в задачу входит расчет парциальных мольных свойств компонентов 1 и 3, то оба метода следует считать приблизительно эквивалентными по точности и затратам труда на расчеты.

Расчет термодинамических свойств трехкомпонентных систем по данным о граничных двухкомпонентных системах

Экспериментальное исследование термодинамических свойств жидких тройных металлических систем всегда тре-

бует больших затрат труда. Кроме того не для всех тройных систем можно подобрать достаточно надежный метод исследования. Применение основных экспериментальных методов — ЭДС и давления пара — для значительного числа систем связано с существенными экспериментальными трудностями. Например, исследование системы Na—K—Rb методом ЭДС не представляется возможным из-за близости значений электродных потенциалов натрия и калия. Применение метода измерения давления насыщенного пара осложняется сопоставимыми величинами давления паров натрия и калия, т.е. наличием в системе двух относительно летучих компонентов и вероятной неидеальностью паровой фазы. Число подобных систем очень велико.

Большой практический интерес представляет возможность приближенной оценки термодинамических характеристик тройной системы на основании данных ограниченных двойных системах. К настоящему времени разработан ряд методов, позволяющих в какой-то мере решать эту задачу.

Метод Колера. Согласно Колеру величина $\Delta G^{\text{изб}}$ трехкомпонентной системы может быть представлена в виде

$$\Delta G^{\text{изб}} = \psi_{12} x_1 x_2 + \psi_{23} x_2 x_3 + \psi_{31} x_3 x_1. \quad (141)$$

Здесь ψ_{ij} — функция отношения концентраций x_i и x_j . Значение этой функции определяется только отношением атомных долей компонентов в соответствующей бинарной системе, и добавление третьего компонента не влияет на ее величину. В этом заключается основное допущение метода.

Уравнение (141) для двойной системы, например системы 1—2, будет выглядеть так: $\Delta G_{12}^{\text{изб}} = \psi_{12} x'_1 x'_2$, где x'_1 и x'_2 — атомные доли компонентов в двойной системе. Атомные доли компонентов в трехкомпонентной системе обозначим x_1 , x_2 и x_3 .

Тогда можно записать:

$$x'_1/x'_2 = x'_1/(1 - x'_1) = x_1/x_2 \quad \text{или} \quad x'_1 = x_1/(x_1 + x_2).$$

$$\text{Отсюда} \quad \psi_{12} = \Delta G_{12}^{\text{изб}} (x_1 + x_2)^2 / x_1 x_2.$$

Аналогичного вида соотношения можно получить для величин ψ_{13} и ψ_{23} . С учетом этого уравнение (141) примет вид:

$$\Delta G^{\text{изб}} = [\Delta G_{12}^{\text{изб}}]_{x_1/x_2} (x_1 + x_2)^2 + [\Delta G_{23}^{\text{изб}}]_{x_2/x_3} (x_2 + x_3)^2 + [\Delta G_{31}^{\text{изб}}]_{x_1/x_3} (x_1 + x_3)^2. \quad (142)$$

Все изложенное справедливо и для расчета энтальпии смешения:

$$\Delta H = [\Delta H_{12}]_{x_1/x_2} (x_1 + x_2)^2 + [\Delta H_{23}]_{x_2/x_3} (x_2 + x_3)^2 + [\Delta H_{31}]_{x_1/x_3} (x_1 + x_3)^2.$$

Схема расчета по методу Колера поясняется на рис. 66.

Метод Бонье. Этот простой приближенный метод расчета интегральных термодинамических характеристик тройной системы на основании данных только о двойных системах может быть применен в том случае, если одна из граничных систем (например 1—3, рис. 67) близка к регулярной или идеальной, а в двух других системах наблюдается интенсивное взаимодействие между компонентами, ведущее к сильным отрицательным отклонениям от идеального поведения. Интегральная мольная термодинамическая характеристика сплава, например ΔG , является функцией состава. Для ее оценки рассмотрим следующую схему: вначале образуются двойные сплавы в системах 1—2 (точка К, ΔG_{12}) и 2—3 (точка М, ΔG_{23}), а затем происходит их смешение с образованием тройного сплава нужного состава. Это можно записать так:

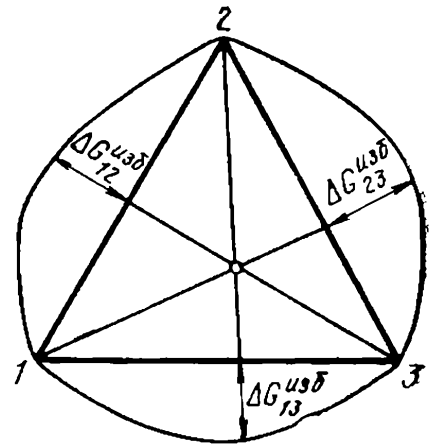


Рис. 66. Схема расчета $\Delta G^{изб}$ трехкомпонентной системы по методу Колера

где

$$\Delta G = y_1 \Delta G_{12} + y_2 \Delta G_{23} + \Delta G', \quad (143)$$

$$\text{где } y_1 = \frac{\overline{LM}}{\overline{KM}} = \frac{x_1}{x_1 + x_3} = \frac{x_1}{1 - x_2};$$

$$y_2 = \frac{\overline{KL}}{\overline{KM}} = \frac{x_2}{x_1 + x_3} = \frac{x_2}{1 - x_2}.$$

В уравнении (143) величина $\Delta G'$ характеризует изменение энергии Гиббса при образовании сплава состава L из уже готовых сплавов составов K и M. Линия KM — линия постоянного содержания компонента 2 (изоконцентра-та компонента 2). На рис. 67 схематически представлено изменение функции ΔG по линии KM. Если в системе 1—3 отклонения от идеального поведения малы, то можно принять, что величина $\Delta G'$ линейно изменяется по секущей с постоянным отношением $x_1 : x_3 : \Delta G' = (1 - x_2) \Delta G_{13}$.

Тогда расчетная формула примет вид

$$\Delta G = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23} \right]_{x_2} + (1-x_2) [\Delta G_{13}]_{x_1/x_3}. \quad (144)$$

Уравнения аналогичного вида можно записать для $\Delta G^{\text{изб}}$ и ΔH . При расчете этих величин метод Бонье наиболее целесообразно применять к тройным системам, все граничные системы которых имеют отклонения от идеаль-

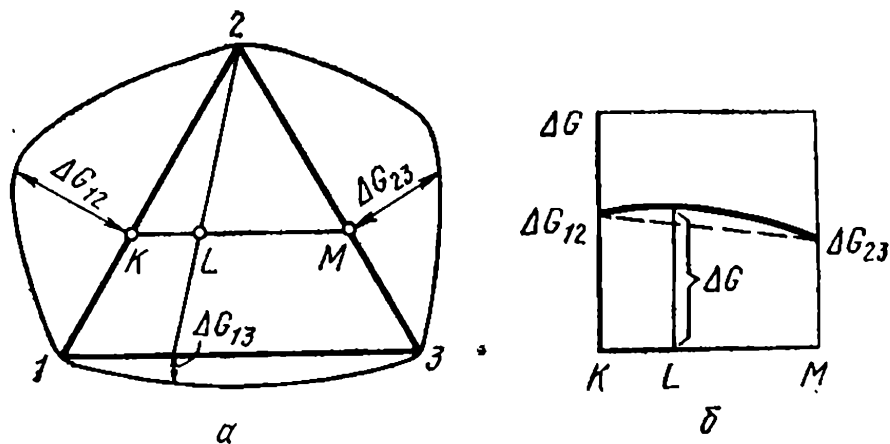


Рис. 67. Схема расчета ΔG трехкомпонентной системы по уравнению (144) (а) и изменение функции ΔG по линии KM ($x_2 = \text{const}$) (б)

ного поведения одного знака. Уравнение Бонье применяли при расчете термодинамических свойств систем Fe—Mn—Si, Na—Hg—Pb, Na—Pb—Tl.

Метод Тупа. Если принять, что все три граничные системы являются регулярными и в пределах каждой из них соответствующая функция α_i остается постоянной [$\alpha_i = \ln \gamma_i / (1-x_i)^2$], то путем решения уравнения (130) при этих условиях можно получить:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12}^{\text{изб}} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23}^{\text{изб}} \right]_{x_2} + (1-x_2)^2 [\Delta G_{13}^{\text{изб}}]_{x_1/x_3}. \quad (145)$$

Уравнение (145), предложенное Тупом, отличается от уравнения Бонье (144) последним членом. Опыт показывает, что уравнение (145) можно применять и в тех случаях, когда бинарные системы не относятся к числу регулярных.

Метод Редлиха — Кистера. Этот метод требует аналитического выражения исходных данных. Для исходных граничных двойных систем, например системы 1—2, зависи-

мость $\Delta G^{\text{изб}}$, а точнее Q -функции от состава должна быть представлена в следующем виде:

$$Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{2,303RT} = x_1 x_2 [b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots]. \quad (146)$$

Здесь b_{12} , c_{12} , d_{12} — коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных. Как мы отмечали ранее, зависимость Q -функции от состава хорошо описывается уравнением (146). Это уравнение можно рекомендовать для аналитического представления экспериментальных данных (рис. 26).

В случае тройных систем

$$Q = x_1 x_2 [b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots] + \\ + x_2 x_3 [b_{23} + c_{23}(x_2 - x_3) + d_{23}(x_2 - x_3)^2 + \dots] + \\ + x_1 x_3 [b_{13} + c_{13}(x_1 - x_3) + d_{13}(x_1 - x_3)^2 + \dots] + \\ + x_1 x_2 x_3 (c_1 + d_1 x_1 + d_2 x_2). \quad (147)$$

Коэффициенты b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} в уравнении (147) относятся к соответствующим двойным системам; c_1 , d_1 , d_2 определяют по экспериментальным данным для тройной системы. Опыт показывает, что для жидких металлических систем вполне достаточно учитывать первые три слагаемые в уравнении (147), коэффициенты c_1 , d_1 , d_2 определять нет необходимости.

Если с помощью уравнения (147) определена зависимость Q -функции от состава, то можно определить коэффициенты активности всех трех компонентов. Для трехкомпонентной системы

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3. \quad (148)$$

Дифференцирование уравнения (148) ведет к выражению

$$dQ = \lg \gamma_1 dx_1 + \lg \gamma_2 dx_2 + \lg \gamma_3 dx_3 + x_1 d \lg \gamma_1 + \\ + x_2 d \lg \gamma_2 + x_3 d \lg \gamma_3,$$

где сумма трех последних слагаемых в соответствии с уравнением Гиббса — Дюгема (124) равна нулю. Тогда, учитывая, что $dx_1 + dx_2 = -dx_3$, получим

$$dQ = \lg(\gamma_1/\gamma_3) dx_1 + \lg(\gamma_2/\gamma_3) dx_2. \quad (149)$$

Из выражения (149) следует

$$\lg(\gamma_1/\gamma_3) = (\partial Q/\partial x_1)_{T,x_2} \text{ и } \lg(\gamma_2/\gamma_3) = (\partial Q/\partial x_2)_{T,x_1}. \quad (150)$$

Таким образом, при известной зависимости Q -функции от состава коэффициенты активности компонентов тройной системы могут быть рассчитаны с помощью уравнений (150) и следующих очевидных соотношений:

$$\lg \gamma_3 = Q - x_1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_2 \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3}; \quad \lg \gamma_1 = \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} + \lg \gamma_3;$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} + \lg \gamma_3.$$

Уравнение (147) без тройных констант было использовано для расчета Q и, соответственно, $\Delta G^{\text{изб}}$ ряда сечений систем Na—Pb—Sn, Cd—Bi—Sn и др. Полученные с помощью метода Редлиха—Кистера результаты хорошо согласуются с результатами интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема на основании экспериментальных данных.

Метод Крупковского—Птака. Согласно Крупковскому зависимость коэффициента активности компонента от состава и температуры в бинарной системе $\gamma_1 = f(x_1, T)$ может быть описана выражением:

$$\ln \gamma_1 = \omega(T) x_2^m = \omega(T) (1 - x_1)^m, \quad (151)$$

где m — постоянная для данной бинарной системы величина.

В соответствии с уравнением Гиббса—Дюгема $x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$ можно записать: $x_1 \omega(T) m x_2^{m-1} dx_2 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$.

Учитывая, что функция $\omega(T)$ не зависит от состава, получаем:

$$\int d \ln \gamma_2 = \omega(T) \int (x_2 - 1) m x_2^{m-2} dx_2$$

$$\text{или } \ln \gamma_2 = \omega(T) \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \text{const} \right]. \quad (152)$$

Поскольку при $x_2 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$ и $\ln \gamma_2 \rightarrow 0$, то $\text{const} = 1/(m-1)$. Уравнение (152) принимает вид:

$$\ln \gamma_2 = \omega(T) \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right]. \quad (153)$$

В первоначальном варианте метода принималась концепция регулярного раствора, согласно которой величина $RT \ln \gamma_i$ не зависит от температуры и тогда $\omega(T) = \alpha/T$.

В более общем случае $\omega(T) = \alpha/T^k$ и уравнения (151) и (153) для двухкомпонентной системы принимают вид:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{T^k} (1 - x_1)^m;$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\alpha}{T^k} \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right].$$

Основываясь на уравнениях такого вида для бинарных систем, Крупковский и Птак вывели следующее выражение для расчета избыточной энергии Гиббса трехкомпонентной системы:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{изб}} = & \frac{R\alpha_{12}}{T^{k_{12}-1} (m_{12} - 1)} x_2 [1 - (1 - x_1)^{m_{12}-1}] + \\ & + \frac{R\alpha_{23}}{T^{k_{23}-1} (m_{23} - 1)} x_3 [1 - (1 - x_2)^{m_{23}-1}] + \\ & + \frac{R\alpha_{13}}{T^{k_{13}-1} (m_{13} - 1)} x_1 [1 - (1 - x_3)^{m_{13}-1}]. \end{aligned}$$

Величины α_{ij} , k_{ij} , m_{ij} характеризуют соответствующие граничные системы.

Метод изопотенциалов. Для систем, в которых два компонента из трех мало различаются по химической природе и образуемая ими граничная система, например 1—3, близка к регулярной или идеальной, может быть применен также метод изопотенциалов. В этом случае тройной раствор можно уподобить бинарному по линиям, характеризующимся постоянством $\Delta \bar{G}_2$ (линии изопотенциала). Линии изопотенциалов компонента 2 можно отождествить с секущими концентрационного треугольника, соединяющими составы бинарных систем 1—2 и 2—3, имеющие одинаковые значения $\Delta \bar{G}_2$. На примере ряда металлических систем было показано, что упрощающее предположение о прямолинейности линий изопотенциалов находится в достаточном согласии с экспериментальными данными (рис. 68). По существу, если учесть возможность интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема по лучевым разрезам, факта прямолинейности изопотенциалов уже достаточно для определения интегральных термодинамических характеристик тройной системы по данным о бинарных. Однако можно избежать интегрирования, полагая, что абсолютные значения $\Delta \bar{G}_i$ компонентов 1 и 3 по линиям изопотенциалов компонентов 2 имеют ту же зависимость от состава, что и в системе 1—3. Это не противоречит уравнению Гиббса—Дюгема.

Действительно, при $\Delta\bar{G}_2 = \text{const}$ уравнение (124) имеет вид $x_1 d\Delta\bar{G}_1 + x_3 d\Delta\bar{G}_3 = 0$, что соответствует бинарной системе 1—3.

Расчетная формула при использовании метода изопотенциалов имеет вид

$$\Delta G = [x_2 \Delta\bar{G}_2 + x_1 (\Delta\bar{G}_{1,x_3=0} + \Delta\bar{G}_{1,x_2=0}) + x_3 (\Delta\bar{G}_{3,x_1=0} + \Delta\bar{G}_{3,x_2=0})]_{\Delta\bar{G}_2, x_1/x_3} \quad (154)$$

Сделаем некоторые пояснения к уравнению (154). ΔG рассчитывают для состава тройного сплава, лежащего на пересечении линии изопотенциала $\Delta\bar{G}_2$ и лучевого разреза

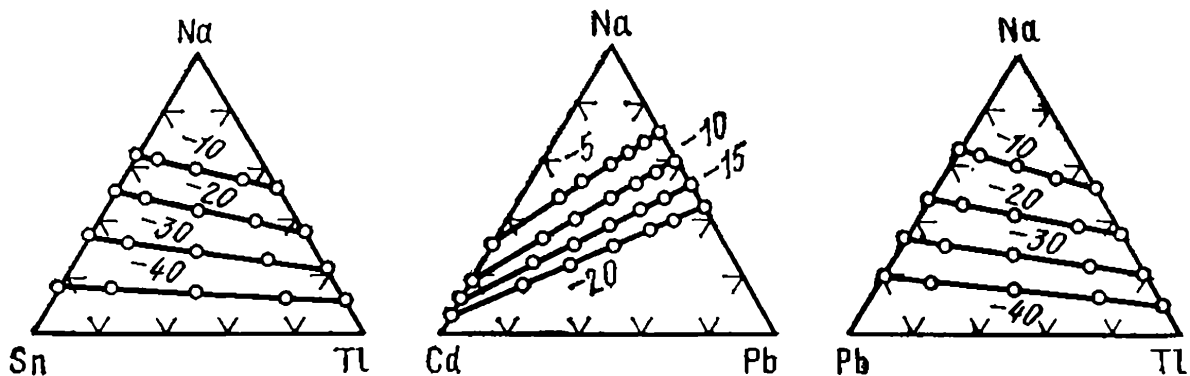


Рис. 68. Линии равных значений $\Delta\bar{G}_{\text{Na}}$ (кДж/моль сплава) систем Na—Tl—Sn (850 K), Na—Pb—Cd (698 K) и Na—Tl—Pb (850 K)

$x_1 : x_3$ (рис. 69). Уравнение (154) полностью соответствует уравнению (125). Здесь

$$\Delta\bar{G}_1 = \Delta\bar{G}_{1,x_3=0} + \Delta\bar{G}_{1,x_2=0}; \quad \Delta\bar{G}_2 = \Delta\bar{G}_{3,x_1=0} + \Delta\bar{G}_{3,x_2=0}.$$

Первые слагаемые правой части уравнений представляют собой величины $\Delta\bar{G}_1$ и $\Delta\bar{G}_3$ соответственно в точках *K* и *M* (рис. 69). Вторые слагаемые отвечают изменению величин $\Delta\bar{G}_1$ и $\Delta\bar{G}_3$ на участках *KL* и *LM*.

Результаты расчета методом изопотенциалов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 70).

В связи с последним рассмотренным методом обратим внимание на следующее обстоятельство. При изучении водно-солевых систем А. Б. Здановский отмечал, что растворы электролитов, имеющие одинаковое давление пара воды и химически между собою не взаимодействующие, образуют раствор с тем же самым давлением пара воды (изопиести-

ческий идеальный раствор) ¹. Для изображения концентрационных соотношений в таких системах удобно по осям координат откладывать молярности солей. Для изопиестических идеальных растворов изменение состава при смешении будет выражаться прямой линией, соединяющей соста-

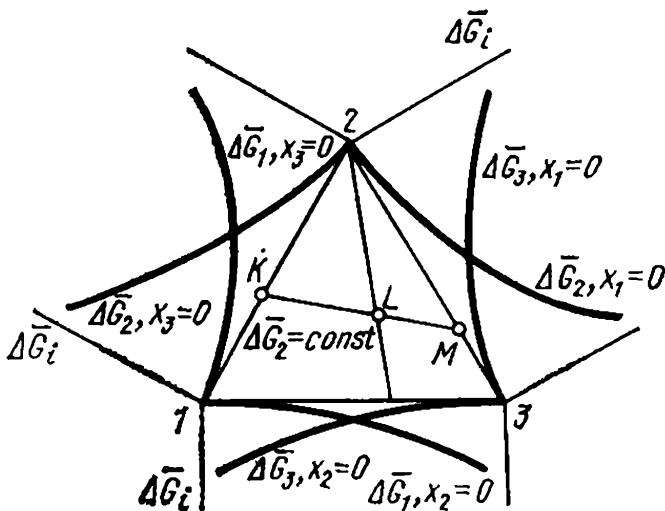


Рис. 69. Схема расчета ΔG трехкомпонентной системы по уравнению (154)

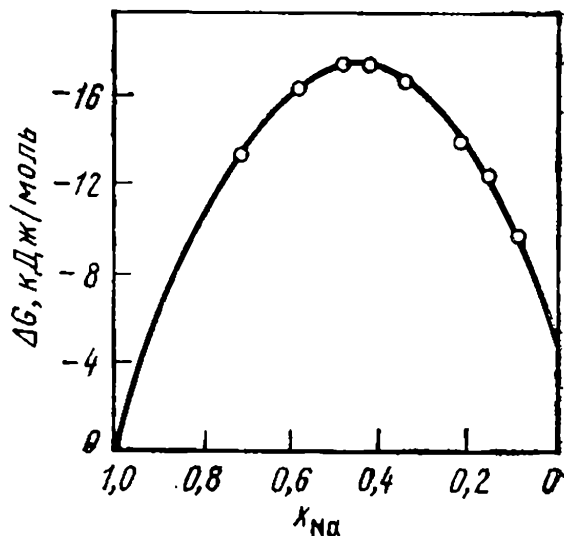


Рис. 70. Зависимость ΔG от содержания натрия в сплаве системы

Na—Tl—Pb ($x_{Tl}/x_{Pb}=1/1$; 850 К).

Кривая — расчет по экспериментальным данным методом Даркена; точки — расчет по методу изопотенциалов

вы бинарных смесей. Аналогичные простые зависимости наблюдаются и в жидких металлических системах (рис. 71). Все это позволяет предположить, что в рассматриваемых системах относительно малую роль играют трехкомпонентные взаимодействия по сравнению с взаимодействием в бинарных системах.

В настоящее время основная масса систематизированных экспериментальных данных о термодинамических свойствах жидких сплавов относится к бинарным системам. К методам предсказания термодинамических характеристик сложных систем по свойствам более простых проявляется большой интерес. Приведенные методы существенно различаются между собой. Тем не менее все они приводят в общем к удовлетворительному согласию расчета с экспериментом, хотя и нельзя заранее предсказать, какой из методов для данной системы окажется наиболее предпочтительным. В определенной мере при выборе того или иного расчетного метода можно руководствоваться сте-

¹ Более подробно об этом см.: Киргинцев А. Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, СО, 1976. 200 с.

пению и характером отклонений граничных бинарных систем от законов идеальных растворов. Некоторые трудности возникают в случаях, когда граничные бинарные системы имеют различный характер отклонений от идеального поведения. Такое поведение граничных систем делает сложной геометрическую форму поверхности интегрального избыточного свойства тройной системы и расчет, например

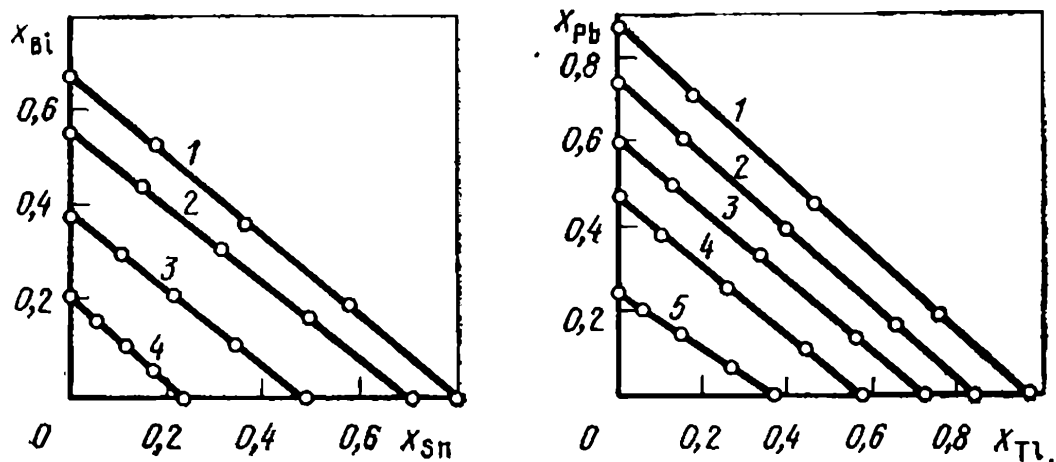


Рис. 71. Линии изоактивности кадмия a_{Cd} в системе Cd—Sn—Bi (698 K) и натрия a_{Na} в системе Na—Tl—Pb (850 K):

a_{Cd} равна: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8; a_{Na} равна: 1 — 0,00172; 2 — 0,00707; 3 — 0,0291; 4 — 0,120; 5 — 0,493

$\Delta G^{\text{изб}}$ в области составов, где меняется знак интегральной функции, естественно, сопряжен с большой относительной погрешностью.

Параметры взаимодействия в многокомпонентных системах

Во многих реальных металлургических системах в жидкой металлической фазе один из компонентов (например, компонент 1) содержится в преобладающем количестве, а растворенных веществ (компоненты 2, 3 и т. д.) несколько. Например, в жидком железе могут быть растворены легирующие элементы (Mn, Ni, Cr и пр.), неметаллические компоненты (C, S, P и пр.). Активность и коэффициент активности каждого из растворенных веществ зависят не только от его содержания, но и от концентрации всех других элементов. Так, по данным Чипмена, наличие 2% (по массе) углерода в жидком железе увеличивает коэффициент активности кремния примерно вдвое. Присутствие углерода, кремния в жидком железе увеличивает коэффициент активности серы, облегчает процесс десульфурации стали (рис.