

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН и И. С. КУЛИКОВ

К ТЕОРИИ РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 15 IX 1951)

Одной из важных задач современной физической химии является развитие теории реальных растворов, имеющей не только теоретическое, но и большое прикладное значение. Так например, важный для металлургической практики вопрос о распределении элементов между шлаком и металлом сводится к вычислению активностей компонентов, растворенных в расплавленном металле и шлаке.

Представление об ионной природе шлаков, впервые введенное В. А. Ванюковым, и теория совершенных ионных растворов, предложенная М. И. Темкиным⁽¹⁾, были развиты и применены к различным металлургическим системам А. М. Самариным и Л. А. Шварцманом, О. А. Есиным и др. Новая теория, отбрасывающая неправильное допущение химической теории шлаков о существовании в последних сложных химических соединений, ограничивается, однако, тем, что вводит в размещение ионов „дальний электрический порядок“, окружая каждый катион только анионами (безразлично какими), а каждый анион — только катионами (безразлично какими), и не учитывает различий во взаимодействиях различных ионов; для приведения результатов вычислений в соответствие с опытными данными привлекаются эмпирические коэффициенты активности.

В ионных растворах взаимодействие частиц проявляется не в образовании устойчивых химических соединений, а в установлении „ближнего химического порядка“, который на химическом языке может быть назван „ассоциацией“. Для правильного описания термодинамического поведения такой системы обычно применяемое приближение теории регулярных растворов оказывается недостаточным, так как в этой теории энтропия системы отождествляется с энтропией идеального раствора, т. е. размещение частиц предполагается совершенно хаотическим.

Влияние ближнего порядка, обусловленного статической корреляцией атомов, на свободную энергию двойного твердого раствора учтено в работе И. М. Лифшица⁽²⁾. Однако сложность метода не допускает его распространения на более сложные системы; кроме того, теория справедлива только для высоких температур.

Нами сделана попытка построить теорию, позволяющую с помощью простых математических средств учесть влияние ближнего порядка на внутреннюю энергию и энтропию раствора. При этом получаются соотношения, пригодные для любых температур, но для малых концентраций одного из компонентов.

Пусть раствор состоит из атомов двух сортов А и В, число которых обозначим через N_A и N_B . Ограничиваясь, как обычно, рассмот-

рением парного взаимодействия ближайших соседей, для конфигурационной части внутренней энергии получим

$$E = Q_{AA} V_{AA} + Q_{BB} V_{BB} + Q_{AB} V_{AB}.$$

Здесь V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} — энергии взаимодействия двух атомов соответствующих сортов; Q_{AA} , Q_{BB} и Q_{AB} — число связей, образованных соответствующими атомами.

Пользуясь соотношениями

$$2Q_{AA} + Q_{AB} = zN_A = zNC_A,$$

$$2Q_{BB} + Q_{AB} = zN_B = zNC_B$$

и выражая Q_{AA} и Q_{AB} через $Q_{BB} = x$, получим $E = E_0 - 2Vx$, где $E_0 = \frac{zN}{2} (C_A - C_B) V_{AA} + zNC_B V_{AB}$; $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ — так называемая энергия смещения; $C_A = N_A/N$; $C_B = N_B/N$; $N = N_A + N_B$.

Термодинамическое поведение нашей системы будем характеризовать величинами T , V , N_A , N_B и параметром x , который в состоянии термодинамического равновесия принимает значение \bar{x} , сообщаемое свободной энергии наименьшую величину при заданных значениях прочих переменных. Введем конфигурационную часть энтропии системы $S = k \ln W(x)$, где $W(x)$ — число способов размещения N_A и N_B атомов обоих сортов по N позициям при заданном значении x числа связей ВВ. Атомы сорта В могут образовать всего $\frac{z}{2} N_B = \frac{zN}{2} C_B$ связей. Каждая пара атомов этого сорта может дать одну связь типа ВВ или две связи типа АВ. Априорная вероятность образования одной связи первого типа равна C_B , а вероятность одновременного образования x таких связей равна C_B^x , если $C_B \ll 1$. Вероятность состояния с заданным числом связей ВВ можно представить в этом случае формулой

$$W(x) = a \frac{\left(\frac{zN_B}{2}\right)!}{x! \left(\frac{zN_B}{2} - x\right)!} C_B^x.$$

Комбинаторный множитель дает число перестановок x пар по $zN_B/2$ позициям. Для определения множителя a воспользуемся условием нормировки

$$\sum_x W(x) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (1)$$

В сумму (1) заметный вклад вносит только наибольшее слагаемое $W(x_0)$, где x_0 — то значение x , которое сообщает наибольшую величину $W(x)$. Заменяя левую часть (1) одним слагаемым $W(x_0)$, получаем:

$$W(x) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \frac{\Omega(x)}{\Omega(x_0)} C_B^{x-x_0}, \quad (2)$$

где $\Omega(x) = \frac{\left(\frac{zN_B}{2}\right)!}{x! \left(\frac{zN_B}{2} - x\right)!}$.

Из (2) следует, что $x_0 = \frac{zN}{2} C_B^2$, если $C_B \ll 1$. Необходимо подчеркнуть, что при соблюдении этого условия можно пренебречь „тройниками“ и более сложными комплексами.

Конфигурационную часть свободной энергии можно представить формулой

$$F(x) = E_0 - 2Vx - kT \ln W(x).$$

Определяя равновесное значение параметра $x = \bar{x}$ из условия $\partial F / \partial x = 0$, получаем выражение

$$\bar{x} = \frac{zN_B^2}{2N_A} e^{2V/kT},$$

которое при $C_B \ll 1$ переходит в

$$\bar{x} = \frac{zNC_B^2}{2} e^{2\alpha},$$

где введена безразмерная величина $\alpha = V/kT$.

Рассмотрим выражение для $E(\bar{x})$ и $S(\bar{x})$. Непосредственное вычисление показывает, что в приближении теории регулярных растворов $\bar{x} = x_0$. Следовательно,

$$E(\bar{x}) = E(x_0) - 2V(\bar{x} - x_0) \quad (3)$$

или

$$E(\bar{x}) = E_{\text{рег}} - 2Vx_0 (e^{2\alpha} - 1). \quad (3')$$

Вычисление $S(\bar{x})$ с помощью (2) дает для малых C_B

$$S(\bar{x}) = S_{\text{рег}} + kx_0 [e^{2\alpha} (1 - 2\alpha) - 1]. \quad (4)$$

Формулы (3) и (4) показывают, что наличие „ассоциации“ понижает как E , так и S по сравнению со значениями этих величин для регулярных растворов. В случае высоких температур $\alpha \ll 1$ и формулы (3') и (4) переходят в следующие:

$$E(\bar{x}) = E_{\text{рег}} - 4kTx_0 \alpha^2, \quad (5)$$

$$S(\bar{x}) = S_{\text{рег}} - 2kx_0 \alpha^2. \quad (6)$$

Приведенные формулы показывают, что обусловленное статистической корреляцией атомов уменьшение внутренней энергии всегда преобладает над уменьшением энтропии; это приводит к понижению свободной энергии реального раствора по сравнению со свободной энергией регулярного раствора.

Вычисление химического потенциала частиц сорта В в растворе дает:

$$\mu_B = \mu_B^{(0)} + kT \ln C_B f_B,$$

где $\mu_B^{(0)}$ — химический потенциал чистого В. Коэффициент активности f_B определяется формулой

$$f_B = e^{C_A^2 z\alpha + z(1-2\alpha - e^{-2\alpha}) C_A C_B}. \quad (7)$$

Для высоких температур ($\alpha \ll 1$) (7) переходит в выражение

$$f_B = e^{C_A^2 z\alpha - 2z\alpha^2 C_A C_B}, \quad (8)$$

полностью совпадающее с тем, которое получается из (2).

Уравнения (7) и (8) можно использовать для сравнения с результатами измерений упругости пара, воспользовавшись соотношением: $C_B f_B = P_B / P_B^{(per)}$.

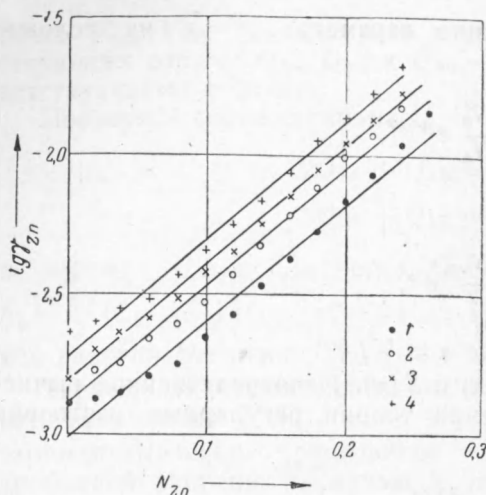


Рис. 1. 1—750°, 2—800°, 3—840°, 4—900°

мы Zn—Cu по данным (3) предположено равным 8.

В таблице приведены значения постоянных β и γ , определенные из опытных данных; по формуле (10) вычислялся коэффициент γ ; в таблице приведены также значения произведения $\beta T = -Vz/k$, которое должно быть постоянным. Отклонения от среднего значения не превышают 3%; такое постоянство является достаточно удовлетворительным.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
4 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Темкин, ЖФХ, 20, 105 (1946). ² И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 9, 481 (1939).
³ С. Е. Birchenall and R. F. Mehl, Metals Technology, 14, № 4 (1947);
T. P. № 2168.

Представим опытные данные уравнением

$$f_B = e^{\beta C_A^2 + \gamma C_B C_A} \quad (9)$$

Для малых C_B (9) можно представить в виде

$$\ln f_B = \beta + (\gamma - 2\beta) C_B.$$

Откладывая $\ln f_B$ в функции C_B , можно определить из опытных данных β и γ . Сравнение с (7) показывает, что

$$\beta = -z\alpha, \quad \gamma = z(1 - 2\alpha - e^{-2\alpha}). \quad (10)$$

В табл. 1 приведены результаты обработки измерений упругости пара Zn для системы (см. рис. 1). Координационное число

Таблица 1

Т-ра в °	β exper. металл.	γ exper.	γ вычислено по уравн. (10)	βT
750	-3,010	-1,87	-1,77	-3079
800	-2,900	-1,59	-1,67	-3112
840	-2,815	-1,40	-1,59	-3133
900	-2,735	-1,22	-1,51	-3208
			Средн.	-3133