Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, С. Н. КРЮКОВ, М. Е. ЯНИЦКАЯ и А. Г. ГОЛИЦЫН

ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 9 XII 1954)

Задача получения сплавов с наперед заданными свойствами требует знания термодинамических характеристик компонентов твердых растворов. Поэтому актуальной является задача разработки прецизионных методик измерения теплот испарения, термодинамических активностей и различных парциальных термодинамических величин (энтропии, теплосодержания и т. п.).

Решение этой задачи существенно облегчается возможностью использования радиоактивных веществ. Указанные выше термодинамические характеристики могут быть получены из данных по упругости пара компонентов раствора. В настоящее время распространение получило несколько методик определения упругости пара с применением меченых атомов.

В ряде исследований, в частности в работах А. А. Грановской и А. П. Любимова ([1]), усовершенствован метод Ленгмюра ([2]) и развиты варианты с применением меченых атомов. Во многих работах, в частности в работе Ю. В. Корнева ([3]), разработаны методики, развивающие эффузионный метод Кнудсена ([4]).

Таким образом, применение меченых атомов для рассматриваемой цели пошло по линии использования уже существующих методик, предназначенных для измерения упругости пара. Между тем, обычно, в особенности для твердых сплавов, представляют интерес не парциальные упругости пара, а указанные выше термодинамические характеристики, определение которых предъявляет меньше требований к эксперименту.

Наконец, методики измерения малых упругостей паров исторически сложились как развитие кинетической теории газов, поэтому в указанных выше методиках имеются специфические трудности. Так, метод Ленгмюра вызвал критику в связи с предположением о значении коэффициента аккомодации ([5, 6]). Кроме того, метод Ленгмюра не может быть применен к твердым растворам, поскольку в его рамках не может быть в этом случае исключен градиент концентрации в образце. В эффузионных методиках возникают высокие требования к геометрическим характеристикам деталей прибора. Эти и другие обстоятельства приводят к сложности и трудоемкости этих методик.

В настоящей работе описывается новый простой метод определения термодинамических характеристик растворов. Метод основывается на макроскопических характеристиках и поэтому не содержит вышеуказанных трудностей. Большой простоты метода удалось добиться благодаря тому, что в самом начале была поставлена цель измерения термодинамических характеристик, а не упругостей пара, с использованием преимуществ, даваемых методом меченых атомов. В основу новой методики,

названной нами диффузионной, положены особенности, вытекающие из линейности уравнения диффузии.

Если происходит диффузия компонента от испытуемого образца к какому-либо приемнику через газовую фазу, то, как бы ни был сложен процесс диффузии по своей природе (объемная, капиллярная, конвективная, поверхностная) и из-за геометрических условий, диффузионный поток будет пропорционален концентрации на границе образца. Таким образом, измеряя приток вещества на приемнике, можно получить величину, пропорциональную упругости пара компонента. Это позволяет рассчитать все термодинамические характеристики раствора, поскольку они требуют знания упругости пара с точностью до множителя.

Прибор для измерения должен содержать испытуемый радиоактивный образец (донор), приемник (акцептор) и устройство, обеспечивающее необходимое диффузионное сопротивление в газовой фазе. Это устройство должно удовлетворять двум требованиям: диффузионное сопротивление не должно меняться от опыта к опыту и по своей величине должно быть больше такового в доноре и акцепторе. В этом случае скорость нарастания активности акцептора будет пропорциональна упругости пара радиоактивного компонента донора.



Рис. 1

Критерием выполнимости второго условия может служить прямолинейная зависимость этой активности от времени, так как лишь диффузионное сопротивление в газовой фазе не меняется со временем. Для того чтобы избежать трудностей, связанных с конвекцией, целесообразно использовать капиллярную диффузию *. Если скорость переноса вещества от акцептора к донору будет определяться не капиллярной, а поверхностной диффузией по стенкам капилляра, то метод дает правильные результаты для коэффициентов активности и теплот смещения, но будет не точен для определения теплот испарения.

Исходя из этих соображений, был построен прибор, изображенный в натуральную величину на рис. 1. Прибор (кассета) состоит из двух кварцевых трубок, вставленных одна в другую. В точке A помещается донор, в точке B — акцептор. Диффузионное сопротивление осуществляется в кварцевом канале по пути AMB. Поскольку измерение ведется в вакууме при давлении 10^{-4} мм, в канале имеется капиллярная диффузия. Постоянство диффузионного сопротивления обеспечивается стандартностью установки внутренней трубки по отношению к внешней, которая контролируется совпадением специальных ризок, нанесенных на обеих трубках.

Рассмотрим расчет теплоты испарения и термодинамической активности по значению скорости возрастания радиоактивности акцептора со временем ρ. Пусть для чистого компонента получено значение ρ как функция температуры $\rho_0(T)$ и аналогичная функция для сплава, содержащего этот компонент, $\rho(T)$. Очевидно, что термодинамическая активность, определяемая как отношение упругости пара компонента над раствором к упругости пара над чистым компонентом, выразится соотношением

$$a = \frac{\rho(T)}{\rho_0(T)}. \qquad (1)$$

Скорость испарения ρ пропорциональна концентрации на границе

* Измерение термодинамических характеристик может осуществляться путем измерения непосредственного переноса компонента от донора к акцептору без использования диффузионного сопротивления.

донора c и коэффициенту диффузии в газовой фазе D. Так как для идеального газа

$$c = \frac{P}{RT}, \tag{2}$$

то

$$\rho = k\,\frac{PD}{T}. \tag{3}$$

Из соотношения

$$\lambda = RT^2\,\frac{d\ln P}{dT} \tag{4}$$

следует

$$\lambda = RT^2\left(\frac{d\ln\rho}{dT} - \frac{d\ln D}{dT} + \frac{1}{T}\right); \tag{5}$$

при этом мы считаем k постоянной и, следовательно, геометрические характеристики прибора не зависящими от температуры.

Как известно ([7]),

$$D = k_1\sqrt{T}. \tag{6}$$

Следовательно,

$$\frac{d\ln D}{dT} = \frac{1}{2T}. \tag{7}$$

Таким образом,

$$\lambda = RT^2\,\frac{d\ln\rho}{dT} + \frac{RT}{2}. \tag{8}$$

Для экспериментальной проверки метода мы провели измерение теплоты испарения серебра и термодинамической активности его в сплаве с золотом. Для опытов использовалось химически чистое серебро, очищенное от примесей ([8]). Спектральный анализ показал, что примеси не превышали сотых долей процентов. В качестве радиоактивного изотопа использовалось Ag^{110}. Донор (пластинка, толщиной 100 μ и площадью $\sim 0{,}5$ см^2) готовился путем переплавки образца с предварительно нанесенным электролитическим радиоактивным серебром. В качестве акцептора служила аналогичная пластинка нерадиоактивного серебра. В опытах использовалась трубчатая печь, температура которой поддерживалась с точностью $\pm 0{,}5°$. Счет акцептора производился после 30-минутных выдержек кассеты в печи.

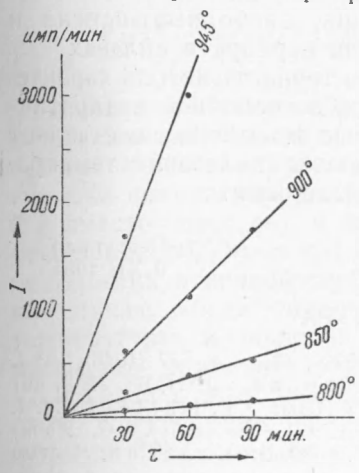


Рис. 2. Чистое Ag

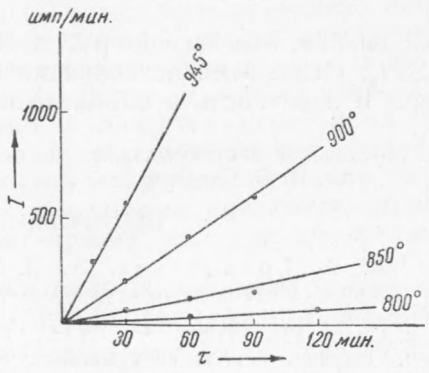


Рис. 3. Сплав Ag — Au. $N_{Ag} = N_{Au}$

Таблица 1

	λ, кал/моль		Коэффициент активности γ_{Ag}		
	Ag чистое	$N_{Ag} = 0{,}5$ $N_{Au} = 0{,}5$	$N_{Ag} = 0{,}5$, $N_{Au} = 0{,}5$		
			900°	850°	800°
Наши результаты	61 700	64 000	0,708	0,692	0,685
Литературн. данные	63 300[7]	—	0,710[9]	0,696[9]	0,687[9]

На рис. 2 и 3 представлены непосредственные результаты измерений для чистого серебра и его сплава, содержащего 50 ат. % золота. Из графиков видно, что прямолинейность хорошо соблюдается.

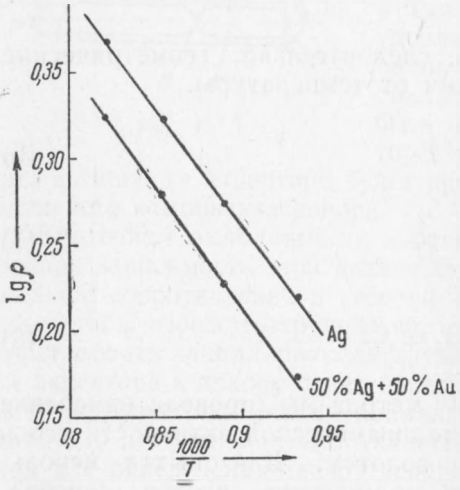


Рис. 4

На рис. 4 изображена зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ для различных образцов. Для чистого серебра эта прямая отвечает наименьшей квадратичной ошибке.

По уравнениям (1) и (8) вычислены коэффициенты активности компонентов и теплота испарения чистого серебра. Из табл. 1 видно, что полученные данные хорошо совпадают с литературными. Из них могут быть вычислены парциальные теплосодержания, свободные энергии и энтропии серебра в сплавах.

Часто точность метода характеризуется по величине квадратичной ошибки, отвечающей рис. 4. В нашем случае эта ошибка составляет 0,25%. Основными источниками ошибок являются колебания температуры и неточность в определении времени выдержки.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
9 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Грановская, А. П. Любимов, ЖФХ, **17**, в. 4, 527 (1948). [2] I. Langmuir, Phys. Rev., 2, 329 (1913). [3] Ю. В. Корнев, ДАН, **93**, № 9, 467 (1953). [4] M. Knudsen, Ann. d. Phys., **28**, 999, 29, 179 (1909). [5] P. Harteck, Zs. f. phys. Chem., **134**, 1 (1928). [6] T. Alty, Proc. Roy. Soc. A, **131**, 554 (1931). [7] С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1950. [8] Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Л., 1936. [9] C. Wagner, G. Engelgardt, Zs. f. phys. Chem., **159**, 241 (1932).