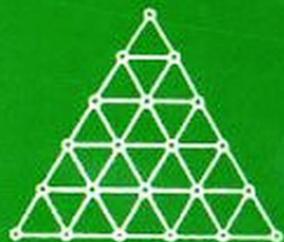
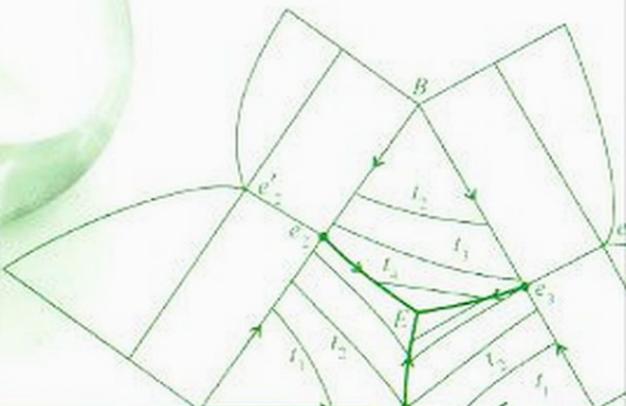
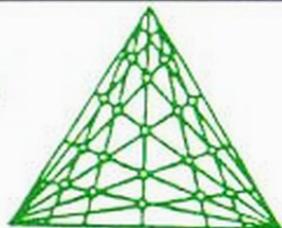
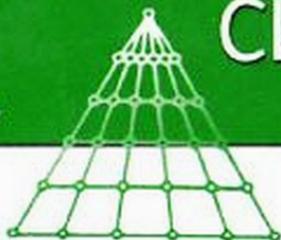


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ



А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова



ЛАНЬ®
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2015

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ,
Е. Г. ФИРСОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Издание второе, стереотипное

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлению подготовки магистров
«Техническая физика»*



ЛАНЬ®
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2015

ББК 24.5я73

М 79

Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г.

М 79 Физическая химия. Гетерогенные системы: Учебное пособие. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 192 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1859-6

В учебном пособии изложены вопросы, связанные с термодинамическим описанием равновесий в одно-, двух- и трехкомпонентных системах. В качестве примеров рассмотрены преимущественно металлические системы. Специальное внимание уделено аналитическому представлению концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных жидких системах, расчету термодинамических свойств тройных систем по данным о граничных двойных системах, расчетам фазовых диаграмм.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по магистерской программе «Материаловедение наноматериалов и компонентов электронной техники» направления подготовки магистров «Техническая физика». Оно может быть также использовано при обучении студентов направлений подготовки «Материаловедение и технологии материалов», «Металлургия», в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования.

ББК 24.5я73

Рецензенты:

А. И. ДЕМИДОВ — доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета;
Л. Б. ЦЫМБУЛОВ — доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель».

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

- © Издательство «Лань», 2015
- © А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова, 2015
- © Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	9
1. Общие термодинамические соотношения	20
1.1. Основные постулаты и законы химической термодинамики	20
1.2. Термодинамические потенциалы и характеристические функции	27
1.3. Общие понятия о гетерогенных равновесиях. Определения	30
1.4. Химический потенциал	35
1.5. Метод активности. Выбор стандартного состояния	40
1.6. Правило фаз Гиббса	46
<i>Библиографический список</i>	50
2. Равновесие фаз в однокомпонентных системах	51
2.1. Основные элементы фазовой диаграммы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	51
2.2. Критическое состояние вещества	62
2.3. Полиморфные превращения в твердых фазах	64
2.4. Фазовые переходы первого и второго рода	66
2.5. Жидкокристаллическое состояние вещества	68
<i>Библиографический список</i>	73
3. Равновесие в двухкомпонентных системах	75
3.1. Равновесие в конденсированных системах с участием твердой фазы	75
3.1.1. Компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии и практически не взаимодействуют в твердом состоянии	75
3.1.2. Компоненты неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях и не образуют между собой химических (интерметаллических) соединений	84

3.1.3.	Компоненты имеют ограниченную растворимость в твердом состоянии и неограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии	89
3.1.4.	Компоненты А и В образуют прочные химические соединения, устойчивые вплоть до температуры плавления	92
3.1.5.	Компоненты А и В образуют непрочное химическое соединение, разлагающееся ниже температуры плавления	100
3.1.6.	Компоненты А и В в жидком состоянии не полностью смешиваются	101
3.1.7.	Основные положения физико-химического анализа	103
3.2.	Равновесие жидкость–жидкость в двойных системах	110
3.3.	Распределение компонента между двумя несмешивающимися фазами	112
3.4.	Равновесие жидкость — пар в двухкомпонентных системах. Законы Д. П. Коновалова. Законы М. С. Вревского. Дистилляционные процессы	115
3.4.1.	Условия равновесия на кривой жидкость — пар	115
3.4.2.	Равновесие идеальный раствор — идеальная паровая фаза	116
3.4.3.	Равновесие реальный раствор — идеальная паровая фаза	119
3.4.4.	Законы Д. П. Коновалова	122
3.4.5.	Законы М. С. Вревского	124
3.4.6.	Дистилляционные процессы	125
3.4.7.	Критерий согласованности термодинамических данных для двухкомпонентных систем	131
3.5.	Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в однофазных двухкомпонентных системах	132
	<i>Библиографический список</i>	141

4. Равновесие фаз в трехкомпонентных системах	144
4.1. Способы изображения состава в трехкомпонентных системах	144
4.2. Фазовые равновесия в простейших трехкомпонентных системах	147
4.2.1. Трехкомпонентные системы с простыми эвтектиками в граничных системах	148
4.2.2. Трехкомпонентные системы с образованием конгруэнтноплавящегося соединения в одной из граничных систем	151
4.2.3. Трехкомпонентные жидкофазные системы с областями расслаивания	155
4.2.4. Тройные взаимные системы	158
4.3. Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких трехкомпонентных системах	164
4.3.1. Общие термодинамические соотношения в однофазных трехкомпонентных системах	164
4.3.2. Интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема в трехкомпонентных системах ...	166
4.3.3. Приближенные методы расчета термодинамических свойств жидких трехкомпонентных металлических систем по данным о граничных двойных системах	169
<i>Библиографический список</i>	183

ПРЕДИСЛОВИЕ

В продолжение ранее опубликованных учебных пособий «Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы» (2011 г.) и «Физическая химия: термодинамика химических реакций» (2012 г.) в предлагаемом вниманию читателей учебном пособии рассмотрен один из важнейших разделов физической химии, посвященный фазовым равновесиям в гетерогенных системах, их термодинамическому описанию. Книга включает введение, содержащее преимущественно сведения исторического характера, и четыре главы: общие термодинамические соотношения (глава 1), равновесие фаз в однокомпонентных (глава 2), двухкомпонентных (глава 3) и трехкомпонентных (глава 4) системах.

Учебное пособие имеет в целом термодинамическую направленность. Поэтому в первой главе в сжатом виде приводятся формулировки и определения, выражающие основные положения классической термодинамики равновесных систем. В последующих главах на основе этих положений рассматриваются равновесия в системах с различным числом фаз и компонентов. В дополнение к стандартным курсам физической химии мы посчитали целесообразным во второй главе изложить основные понятия о жидкокристаллическом состоянии, в третью главу включены сведения о расчете простейших фазовых диаграмм на основании термодинамических данных, об аналитическом представлении термодинамических функций в двойных системах. В четвертой главе рассмотрен вопрос о расчете термодинамических свойств трехкомпонентных систем на основании сведений о граничных двойных системах.

Книга предназначена для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки магистров «Техническая физика», «Металлургия», «Материаловедение и технологии материалов», а также аспирантов, инженеров, научных сотрудников, интересующихся описанием гетерогенных равновесий. Принимая во внимание вероятный контингент читателей, мы снабдили каждую из глав библиографическим списком, позволяющим найти дополнительные сведения по тому или иному вопросу.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия как самостоятельная научная дисциплина сформировалась в последней четверти XIX века благодаря трудам Д. И. Менделеева (1834–1907), Дж. У. Гиббса (1839–1903), А. Ле Шателье (1850–1936), Я. Х. Вант-Гоффа (1852–1911), В. Оствальда (1853–1932), С. Аррениуса (1859–1927), В. Нернста (1864–1941), других выдающихся ученых того времени. К концу XIX века были созданы прочные экспериментальные и теоретические основы физической химии, установлены фундаментальные физико-химические закономерности при широком использовании достижений физики и прежде всего термодинамики. Развитие науки стимулировал рост металлургической, химической, электрохимической промышленности.

Еще в период накопления экспериментальных данных, в середине XIX века, важным объектом физико-химических исследований явились гетерогенные системы. Гетерогенными (от греческого слова – разнородный) называют термодинамические системы, состоящие из различающихся по физическим свойствам и (или) химическому составу частей (фаз), которые отделены одна от другой поверхностями раздела. Кратко рассмотрим в исторической последовательности развитие исследований в области гетерогенных систем (фазовых равновесий) в России.

Первыми широкомасштабными исследованиями фазовых равновесий в двойных системах явились работы Д. Н. Абашева (1829–1880), посвященные взаимной растворимости жидкостей. На большом числе примеров он установил наличие критической температуры, выше которой жидкости неограниченно смешиваются между собой. Ученый рассматривал растворы как физико-химические системы, отличающиеся по своим свойствам как от механических смесей, так и от определенных химических соединений. Начиная с работ Д. Н. Абашева, в России ведутся разнообразные исследования как в области гетерогенных систем, так и в области изучения растворов. Известный российский химик и историк химии, профессор Московского университета В. В. Марковников (1837–1904) так отзывался об Д. Н. Абашеве: «Он первый из русских

стал работать по физической химии». Диссертация Д. Н. Абашева, представленная для получения степени доктора химии, называлась «О тепловых явлениях, обнаруживающихся при соединении жидкостей» (1868).

Исследование взаимной растворимости жидкостей было продолжено в классических исследованиях В. Ф. Алексеева (1852–1919), профессора Горного института в Санкт-Петербурге. Им были получены первые в мире систематические и весьма надежные данные о взаимной растворимости большого числа жидкостей, разработаны метод измерений и способ графического представления экспериментальных данных.

Дальнейшее развитие исследования гетерогенных равновесий в России нашли в трудах Д. П. Коновалова (1856–1929, академик с 1923 г.), посвященных изучению равновесий жидкость–пар в двухкомпонентных системах. Основное его исследование: «Об упругости пара растворов» (1884). Будучи учеником Д. И. Менделеева, Д. П. Коновалов разделял его интерес к природе растворов. Д. И. Менделеевым были выполнены выдающиеся по тщательности и точности экспериментальные исследования плотности растворов. Его представления о растворах в конечном итоге свелись к следующему: «Растворы можно рассматривать как жидкие, непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации». Это основное положение так называемой «химической» модели растворов. Д. П. Коновалов при постановке своих исследований считал, что измерение давления насыщенного пара («упругости пара») над растворами двух летучих жидкостей может дать полезные сведения о взаимодействии компонентов в растворе. На основании полученных экспериментальных данных, обоснованных также теоретически, Д. П. Коновалов сформулировал законы (правила), которые могут быть объединены в следующее положение: «Пар по сравнению с раствором содержит избыток того компонента, прибавление которого к раствору вызывает повышение общей упругости пара последнего». Результаты работы Д. П. Коновалова имеют большое научное и прикладное значение. Эти исследования позволили ученому сделать общий вывод о природе растворов: «Между химическими соединениями и растворами

нет границы. Последние представляют собою лишь особое состояние химических соединений, характеризующееся самостоятельным поступательным движением образующих раствор частиц, которое является, однако, измененным, что и служит признаком взаимодействия».

Д. П. Коновалов был одним из первых российских ученых, понявших значение термодинамического метода при изучении гетерогенных систем, хотя сам он использовал этот метод в очень ограниченной мере. Значительно шире применил термодинамические подходы И. Ф. Шредер (1858–1918), профессор Петербургского горного института, при изучении равновесия между твердой фазой и раствором. В 1890 г. он вывел математическое выражение, устанавливающее зависимость между величинами температуры, теплоты плавления веществ и их растворимостью в жидкостях (уравнение Шредера или Шредера–Ле Шателье). Выдающийся французский ученый А. Ле Шателье вывел аналогичную зависимость несколько позднее независимо от И. Ф. Шредера. На основании своих исследований И. Ф. Шредер дает такую трактовку растворам: «...система динамических равновесий различных тел: взятых, образовавшихся за счет их ассоциации, и, наконец, продуктов распада тех и других». Отклонения от закона Рауля он объясняет ассоциационно-диссоциационными превращениями в растворах. И. Ф. Шредер впервые ввел понятие об идеальных растворах, в которых не существует явлений ассоциации и диссоциации.

В 1874–1876 гг. выдающийся американский физик-теоретик Дж. У. Гиббс, профессор математической физики Йельского университета, в своей работе «О равновесии гетерогенных систем» изложил общую теорию термодинамических равновесий, метод термодинамических потенциалов, ввел понятие о химическом потенциале, вывел условия равновесия для гетерогенных систем, сформулировал общие условия равновесия для многофазных многокомпонентных систем (правило фаз Гиббса). Свои фундаментальные термодинамические исследования Гиббс опубликовал в малотиражном и малоизвестном в Западной Европе издании: «Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences» и результаты работы длительное время оставались не востребованными. Кроме того, эта работа опередила время и не сразу была понята совре-

менниками. Широкую известность работы Гиббса получили после их перевода В. Оствальдом в 1891 г. на немецкий язык и А. Ле Шателье в 1899 г. на французский язык. При установлении критерия равновесия Гиббс исходил из хорошо известных к тому времени понятий – внутренней энергии (энергии) и энтропии. Он указывал, что «понимание законов, управляющих любой материальной системой, значительно облегчается, если рассматривать энергию и энтропию системы в разных состояниях, которые для нее возможны».

Большой вклад в распространение идей Гиббса внесли нидерландские физико-химики, возглавляемые И. Д. Ван дер Ваальсом (Van der Waals, 1837–1923. Нобелевская премия по физике в 1910 г.). Среди них особо следует выделить Х. В. Б. Розебума (Roozeboom, 1854–1907).

Первоначально российскими учеными основное внимание было сосредоточено на небольшой части учения Гиббса – правиле фаз, которое довольно быстро получило широкое распространение благодаря своей простоте, большому значению для классификации гетерогенных систем по числу фаз, компонентов, степеней свободы.

А. А. Яковкин (1860–1936), приват-доцент Московского университета, с 1896 г. – профессор Технологического института в Петербурге, с 1925 г. – член-корр. АН СССР, вероятно, первым из русских ученых применил правило фаз при трактовке экспериментальных данных в своей магистерской диссертации «Распределение веществ между двумя растворителями в применении к изучению явлений химической статики» (М., 1895. – 175 с.). Позднее в статье «Задачи физической химии» он писал: «Закон фаз дает нам путеводную нить, позволяющую разобрататься в самых сложных равновесиях» (Изв. СПб. технологич. ин-та. 1901. Т. 14. – С. 25–41). В статье дается хорошее изложение правила фаз.

В. В. Курилов (1867–1921), работая в лаборатории Д. П. Коновалова в Петербургском университете, экспериментально исследовал несколько двойных и одну тройную системы из органических соединений («Опытное изучение химических равновесий в системах из двух и трех веществ». Зап. Императ. Акад. наук. 1899. Т. 8, № 4. – С. 1–93). Обсуждение результатов полностью основывалось на правиле фаз.

П. П. Федотьев (1864–1934), с 1904 г. и до конца жизни профессор Политехнического института в Петербурге, с 1933 г. – член-корр. АН СССР, в 1902–1903 гг. в лаборатории В. Оствальда (Германия) выполнил диссертацию для получения звания адъюнкта на тему «Аммиачный содовый процесс с точки зрения учения о фазах». Он выполнил большой объем экспериментальных исследований и рассмотрел сложный технологический процесс с позиций правила фаз.

Правилу фаз, его толкованию была посвящена статья известного российского химика А. И. Горбова (1859–1939), одного из наиболее активных пропагандистов химической науки в нашей стране, «Закон фаз» (Физ.-мат. ежегодник. 1902. №2. – С. 174–204).

Анализ термодинамических работ Гиббса, прежде всего его учения о равновесии и правила фаз, был выполнен другим известным русским химиком И. А. Каблуковым (1857–1942), профессором Московского университета, почетным академиком АН СССР (с 1932 г.). Изложение носит весьма популярный характер (Научное слово. 1905. Книга 4. – С.107–118). Отмечается, в частности, что понадобилось почти 25 лет, чтобы идеи Гиббса были оценены по достоинству. Гиббс никогда не соглашался элементарно изложить свои новые подходы с целью их популяризации. В очерке, посвященном великому немецкому физику Р. Клаузиусу (1822–1888), Гиббс писал: «Такого рода творчество не измеряется числом заглавий и страниц. Памятник, воздвигнутый им, не заключается в нескольких печатных томах: он обнимает человеческую мысль и историю всей науки». И. А. Каблуков отмечает, что эти слова в полной мере могут быть отнесены к самому Гиббсу. Значительно позднее И. А. Каблуковым были написаны монография «Правило фаз в применении к насыщенным растворам солей» (Л.: Госхимтехиздат, 1933. – 158 с.) и небольшая брошюра «Правило фаз» (М., 1936. – 15 с.).

Уже упоминавшийся нидерландский физико-химик Розебум в самом конце XIX века приступил к написанию монографии «Гетерогенные равновесия с точки зрения правила фаз». В предисловии к первой части своего труда автор писал: «...пришло время, когда от каждого образованного химика можно требовать знакомства с учением о равновесиях, обнимающих

многие важные физические и химические явления, понимание которых обязательно во всех областях химии». К сожалению, ранняя кончина не позволила Розебуму завершить задуманную монографию. Основные подходы Розебума к учению Гиббса о фазах изложены в небольшой статье нидерландского химика, переведенной в России, «Значение учения о фазах» (ЖРФХО, 1901. Т. 33, № 6. Отдел второй. – С. 91–112). Следует отметить, что именно Розебум первым из европейских химиков в 1887 г. обратил внимание на труды Гиббса и высоко их оценил. Раздел, касающийся правила фаз, уже в те годы Розебум изложил в форме, понятной для широкого круга химиков.

В 1904 г. в Англии в задуманной выдающимся химиком, лауреатом Нобелевской премии по химии В. Рамзаем (W. Ramsay, 1852–1916) серии руководств по физической химии первой опубликована книга А. Финдлея «Правило фаз и его применение» (Лондон, 1904). Русский перевод сделан с 6-ого английского издания под редакцией и с дополнениями профессора МГУ А. В. Раковского (М.: ГНТИ, 1932. – 304 с.). А. Финдлей принял во внимание, что большинство химиков того времени в соответствии с программами университетов имело весьма скромную математическую подготовку. В руководстве А. Финдлея до минимума сведено число математических формул, их почти нет, что позволяет самому широкому кругу читателей знакомиться с правилом фаз и его приложениями к различным химическим системам.

В 1924 г. широко известный немецкий физико-химик Г. Тамман (1861–1938), выпускник, а затем профессор Дерптского (Юрьевского, Тартуского) университета, с 1903 г. – профессор Геттингенского университета (Германия), издал «Руководство по гетерогенным равновесиям», которое было переведено в России под редакцией и с дополнениями профессора А. Г. Бергмана (Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935. – 328 с.). Во введении к своей книге Г. Тамман отмечает, что методы, вытекающие из учения Гиббса о равновесии, особенно важны для двух областей неорганической химии, имеющих чрезвычайное значение для промышленности – для учения о металлах и о силикатах. Отметим, что это именно те области химии, которыми всю жизнь занимался Тамман. Автор указывает, что о взаимоотношениях между собой металлов, оксидов можно судить толь-

ко на основании диаграмм состояния – геометрическом представлении результатов исследований. По характеру изложения руководство Таммана, хотя и насыщенное геометрическими построениями, достаточно доступно студентам старших курсов и аспирантам.

В 1899 г. в Журнале Русского физико-химического общества была опубликована работа Н. С. Курнакова «О взаимных соединениях металлов», которая послужила началом систематических многолетних исследований диаграмм состояния, физико-химических свойств и структуры различных металлических систем. Позднее начались исследования солевых систем, растворимости солей в воде, систем, образованных органическими соединениями. Н. С. Курнаков (1860–1941), выпускник Горного института, в дальнейшем профессор неорганической химии в Горном и Политехническом институтах в Петербурге, профессор физической химии в Электротехническом институте, действительный член Императорской (Петербургской) Академии наук с 1913 г. Прекрасно оборудованные лаборатории во всех трех высших учебных заведениях позволили проводить широкомасштабные экспериментальные работы, особенно учитывая, что студенты Metallургического отделения Политехнического института имели право по своему выбору защищать либо дипломные работы, либо проекты. За период с 1907 по 1929 гг. под руководством Н. С. Курнакова и при участии его ближайшего помощника С. Ф. Жемчужного (1873–1929) было выполнено 120 дипломных работ.

В период с 1902 по 1912 гг., используя открывшиеся благоприятные возможности, Н. С. Курнаков и его сотрудники изучили большое число диаграмм состояния и диаграмм «состав–свойство» металлических и других систем. Все это позволило Н. С. Курнакову с сотрудниками сформулировать основные положения нового важного раздела общей химии, который получил название «физико-химический анализ». Основная задача физико-химического анализа – изучение свойств при последовательном изменении состава в равновесных системах различной сложности, результатом чего является графическое построение диаграммы «состав–свойство». Эти диаграммы рассматриваются как «геометрический метод исследования химических превращений». Диаграмма

«состав–свойство» в сложных системах является «замкнутым комплексом поверхностей, линий и точек». Н. С. Курнаковым указывается, что имеется «более двадцати измеримых свойств, которые могут служить для соответствующих геометрических построений». Сам термин «физико-химический анализ» был введен в 1913 г. по аналогии с термином «термический анализ», под которым понимается метод исследования взаимодействия веществ в зависимости от температуры и результатом которого является диаграмма состояния системы. Основные положения физико-химического анализа сформулированы Н. С. Курнаковым в его фундаментальном труде «Введение в физико-химический анализ», который впервые был опубликован в 1925 г., затем с дополнениями переиздавался в 1928 г., в 1936 г. и в 1940 г. История, становление, основные положения физико-химического анализа весьма обстоятельно изложены в монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина «Основные начала физико-химического анализа» (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.).

Теоретическую основу физико-химического анализа составляют два принципа: *принцип непрерывности* и *принцип соответствия*. Первый из них заключается в том, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация компонентов), свойства ее отдельных фаз изменяются тоже непрерывно. Свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или характер (агрегатное состояние) составляющих систему фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы как целого изменяются скачком.

Принцип соответствия состоит в том, что каждой фазе или комплексу фаз на диаграмме отвечает определенный геометрический образ (точка, линия, поверхность и т.д.).

Работы Н. С. Курнакова и его научной школы по существу определяли общую картину экспериментального исследования фазовых равновесий в нашей стране в первой половине XX века, они охватывали самые разнообразные объекты.

Особо следует отметить работы Н. А. Пушина и И. В. Гребенщикова, опубликованные в 1911–1912 гг., в которых экспериментально изучено

влияние давления на положение кривых фазового равновесия. Важнейшим результатом этих работ было доказательство зависимости состава эвтектических смесей от давления. Интересный обзор о природе эвтектик опубликовал профессор Политехнического института в Ленинграде Б. Н. Меншуткин (Металлург. 1934. № 7. – С. 3–8).

В упомянутой выше монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина говорится: «Содержание физико-химического анализа шире, чем содержание учения о гетерогенных равновесиях. Последнее рассматривает лишь неоднородные системы, в то время как физико-химический анализ изучает и неоднородные и однородные системы, в частности, жидкие и твердые растворы. Геометрическому анализу химических диаграмм в трудах по гетерогенным равновесиям почти не уделяется внимания, главной же особенностью физико-химического анализа является последовательное применение геометрического метода к изучению химических превращений. Поэтому изложенное в настоящей книге описание основных типов диаграмм состояния и диаграмм состав – свойство не есть повторение того, что можно найти в учебниках по гетерогенным равновесиям (например, А. Финдлея и Г. Таммана)». В связи с этим следует отметить, что исследования гетерогенных систем, проводимые в рамках физико-химического анализа, при всей их полезности, в своей теоретической части не являются в полном смысле слова термодинамическими, в них не рассматриваются термодинамические связи между сосуществующими фазами. Эти исследования содержат огромный экспериментальный материал, но его обсуждение не опирается на строгие термодинамические зависимости.

Крупным достижением в России в области термодинамической трактовки фазовых диаграмм явилась работа Н. М. Витторфа «Теория сплавов в применении к металлическим системам» (СПб., 1909. – 433 с.).

Н. М. Витторф (1869–1929), выпускник Михайловской артиллерийской академии в Петербурге (1895 г.), с 1900 г. преподаватель химии там же, с 1912 г. – профессор. Последователь Розебума, ученик крупнейшего российского металлурга Д. К. Чернова (1839–1921).

Главную ценность в монографии Н. М. Витторфа представляет ее теоретическая часть, где рассматривается геометрическая термодинамика

гетерогенных систем. Хотя автор обсуждает исключительно металлические системы, его выводы, общие подходы в равной степени относятся к гетерогенным системам с фазами другой природы.

Н. М. Витторф исходит из того, что «учение о фазах, или, иначе говоря, применение основных условий равновесия и возможности процесса, вытекающих из обоих начал термодинамики, позволяет наперед определить число, характер изменения состава и род фаз, а также и границы их существования в зависимости от температуры, давления и общего состава сплава». Все изложение, все построения в монографии Витторфа базируются на методе термодинамического потенциала.

Центральный раздел теоретической части в работе Н. М. Витторфа содержит классический вывод диаграмм плавкости двойных систем с различным характером взаимодействия между компонентами на основании положения кривых термодинамического потенциала (энергии Гиббса): рассматриваются изотермы молярных термодинамических потенциалов системы для ряда температур (давление принимается постоянным). Это позволяет выяснить какие фазы могут существовать в равновесной системе при каждой из рассматриваемых температур в зависимости от состава системы в целом («валового состава»). Сопоставление границ существования фаз при разных температурах позволяет получить непосредственно диаграмму состояния системы.

Н. М. Витторф весьма тщательно проследил все возможные варианты диаграмм состояния двойных систем – им было рассмотрено около 100 вариантов, которые он распределил на девять основных типов.

Дальнейшее развитие термодинамической теории равновесий жидкость–пар после работ Д. П. Коновалова содержится в исследованиях его ученика М. С. Вревского. М. С. Вревский (1871–1929) окончил С.-Петербургский университет (1896 г.), с 1916 г. и до конца жизни профессор физической химии там же. Член-корр. АН СССР с 1929 г. Основной результат его исключительно тщательно выполненных исследований заключается в установлении закономерного изменения состава пара растворов и состава азеотропов при изменении температуры. На основании полученных данных сформулированы положения, которые известны в литературе как законы (правила) Вревского.

Продолжателем исследований равновесий жидкость–пар в Ленинградском государственном университете явился профессор А. В. Сторонкин (1916–1994), создавший крупную научную школу. Его работы в теоретическом отношении базируются на глубоком изучении работ Гиббса и Ван дер Ваальса. Уже в первых его работах известные уравнения Ван дер Ваальса, устанавливающие связь между термодинамическими переменными состояния двухкомпонентных двухфазных систем, получили обобщение применительно к многокомпонентным системам («Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем». Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. – 122 с.). Основные результаты исследований изложены А. В. Сторонкиным в монографии «Термодинамика гетерогенных систем» (Часть 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 447 с.).

В заключение остановимся на работах, посвященных исследованию критического состояния. Д. И. Менделеев в своих ранних работах (1860–1861 гг.) «абсолютную температуру кипения» (так он называл критическую температуру) характеризовал следующим образом: «Абсолютной температурой кипения должно считать ту температуру: 1) при которой сцепление жидкости равно нулю, 2) скрытая теплота испарения также равна нулю и 3) при которой жидкость превращается в пар, несмотря ни на давление, ни на объем». Уже упоминавшиеся российские физико-химики Д. Н. Абашев, В. Ф. Алексеев наблюдали критические явления при смешении жидкостей. В 1884 г. Д. П. Коновалов указал на аналогию между равновесиями жидкость–пар и жидкость–жидкость, распространяющуюся и на критическую область. В работах Н. С. Курнакова с сотрудниками впервые наблюдался распад твердых растворов при понижении температуры на две фазы. По этому поводу авторы работы писали: «Разложение твердых растворов от понижения температуры напоминает распадение при охлаждении однородного жидкого раствора двух тел, например, фенола и воды, на два отдельных, несмешивающихся между собою слоя» (1905 г.).

Исследования фазовых равновесий в нашей стране получили широкое развитие как в количественном, так и в качественном отношениях. Мы упомянули только о наиболее значительных исследованиях в этой области.

1. ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

1.1. Основные постулаты и законы химической термодинамики

В основе классической термодинамики лежат несколько фундаментальных положений, которые являются обобщением накопленного человечеством опыта и принимаются как аксиомы. Поэтому термодинамику в классическом изложении часто рассматривают как пример аксиоматической науки, т. е. науки, построенной на аксиомах (аксиома – исходное положение, принимаемое без доказательств). Существуют различные способы аксиоматического построения термодинамики. В классическом университетском учебнике [1] авторы исходят из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал). Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики, формулируется так:

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно из него выйти не может.

Изолированная система – это система, которая не может обмениваться с окружающей ее средой ни веществом, ни энергией. Энергия и объем системы постоянны. Указанный постулат применим только для систем, которые описывает термодинамика, он не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. В первом случае этому препятствуют дальнедействующие гравитационные силы, во втором случае явления, называемые флуктуациями.

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное носит название *релаксации*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. Утверждается только, что равновесное состояние будет достигнуто, но длительность процесса не оговаривается. В классической равновесной термодинамике понятие времени отсутствует. При равновесном состоянии все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии.

Второе исходное положение, часто называемое «нулевой закон термодинамики», описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Этот постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние равновесия и называемой температурой. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. В термодинамике постулируется только термическое равновесие, выравнивание других интенсивных параметров находящихся в равновесии систем является следствием этого постулата и второго закона термодинамики.

Термин «нулевое начало» термодинамики был введен известным английским физиком Р. Фаулером (1889–1944). Формулировка нулевого начала (или второго постулата) может быть несколько иной:

Существует функция состояния – температура. Равенство температур во всех точках есть условие равновесия двух систем или двух частей одной и той же системы.

Необходимо отметить, что выбор шкалы температур в достаточной степени произволен, существуют различные шкалы: Цельсия, Фаренгейта, Кельвина. Физический смысл температуры становится совершенно ясен, если рассматривать молекулярно-кинетическую картину теплового движения. Как известно, связь средней кинетической энергии частиц системы с температурой выражается следующим уравнением:

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (1.1)$$

где m – масса частиц, составляющих систему, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\overline{v^2}$ – средний квадрат скорости частиц. Из уравнения (1.1) следует, что температура зависит от мгновенного распределения скоростей молекул и является функцией состояния системы. Она

полностью определяется состоянием системы в данный момент. Температура выступает как мера средней энергии теплового движения молекул. Важно отметить, что любое описание системы, включающее температуру, должно относиться обязательно к состоянию системы в термодинамическом равновесии.

Первый закон (первое начало) термодинамики выражает принцип сохранения энергии применительно к тем или иным системам и имеет довольно большое число формулировок. Основные из них рассмотрены нами ранее [2]. В работе [3] для учебных целей рекомендуется такая формулировка:

Каждая термодинамическая система обладает характеристической функцией состояния – энергией. Эта функция состояния возрастает на величину сообщенного системе тепла и уменьшается на величину совершенной системой внешней работы. Для изолированной системы справедлив закон сохранения энергии. В интегральной форме в общем виде это можно записать следующим образом

$$\Delta U = Q + W, \quad (1.2)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы, Q – количество тепла, поглощаемое системой ($Q > 0$), или отдаваемое ею в окружающую среду ($Q < 0$), W – работа, произведенная над системой ($W > 0$), или произведенная самой системой ($W < 0$). Следует обратить внимание, что для работы уже в словесной формулировке заложена система знаков, рекомендуемая международной организацией ИЮПАК. Если к системе подводится тепло и сама система при этом совершает работу, то в этом частном случае уравнение (1.2) принимает вид:

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.3)$$

При рассмотрении первого закона термодинамики всегда необходимо иметь в виду, что величина ΔU имеет принципиальное отличие от величин Q и W . Величина ΔU однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы, является функцией состояния, не зависит от способа перехода из одного состояния в другое, от пути процесса.

Величины Q и W зависят от условий процесса, от способа реализации перехода системы из одного состояния в другое. Если речь идет о бесконечно малых изменениях функций, то уравнение общего вида (1.2) может быть записано следующим образом:

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (1.4)$$

В частном случае из уравнения (1.3) следует:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.5)$$

Под *внутренней энергией* подразумевается энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплого) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т. д.) и энергию взаимодействия этих частиц. Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях во внутреннюю энергию не входят. Для изолированной системы в соответствии с приведенным выше ее определением $dU = 0$ и, следовательно, $U = const$. Отметим, что для изолированной системы закон сохранения энергии выполняется независимо от того, находится она в равновесии или нет. Закон сохранения энергии, или первое начало термодинамики, связаны с именами трех великих естествоиспытателей Юлиуса Роберта Майера (1814–1878), Германа Людвиг Гельмгольца (1821–1894) и Джеймса Прескотта Джоуля (1818–1889).

Второе начало термодинамики, как нами рассматривалось ранее [2], имеет целый ряд формулировок. В работе [3] рекомендуется довольно длинная формулировка, предложенная А. Зоммерфельдом (1868-1951) [4]:

Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия; вычисляются все подводимые при этом к системе порции тепла δQ , делится каждая порция на соответствующую ей абсолютную температуру T , и все полученные таким образом значения суммируются. В этом заключается первая

часть формулировки второго начала термодинамики. Вторая часть формулировки короче:

При реальных (неидеальных) процессах энтропия изолированной системы возрастает.

Термин «энтропия» предложен в 1865 г. Рудольфом Клаузиусом (1822–1888). Как правило, энтропия обозначается буквой S .

В соответствии с первой частью второго закона приращение энтропии системы при подведении к ней количества тепла δQ будет равно

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.6)$$

Тогда уравнению (1. 5) можно придать вид:

$$dU = TdS - \delta W. \quad (1.7)$$

Это фундаментальное выражение, объединяющее первый и второй законы термодинамики, иногда называют соотношением Гиббса. По существу оно лежит в основе всей равновесной термодинамики.

В соответствии со второй частью второго закона термодинамики энтропия изолированной системы при протекании в ней самопроизвольных процессов может только возрастать, $dS > 0$. Второе начало термодинамики определяет направление протекающих в природе процессов. По приводимому А. Зоммерфельдом [4] образному выражению: «В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и направление всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит».

Смысл энтропии вскрывается при статистической ее интерпретации. В соответствии с принципом Больцмана энтропия связана с вероятностью состояния системы соотношением

$$S = k \ln w, \quad (1.8)$$

где k – постоянная Больцмана, w – термодинамическая вероятность, статистическая характеристика, определяющая число различных способов, которыми можно задать фиксированное макросостояние. Весьма элементарное объяснение понятия термодинамической вероятности си-

стемы, одного из важнейших понятий статистической термодинамики, имеется, в частности, в учебнике физической химии А. Г. Стромберга [5]. По Больцману возрастание энтропии при необратимых процессах есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к более вероятным, при этом состояние равновесия является наиболее вероятным. Второе начало термодинамики является одним из важнейших достижений физики XIX века, однако необходимо подчеркнуть, что, в отличие от первого начала, второе начало справедливо только для обратимых процессов. Для неравновесных, необратимых процессов уравнение (1.6) принимает вид

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

причем $dS > 0$. Это неравенство означает, что энтропия изолированной системы, в которой протекают самопроизвольные необратимые процессы, может только возрастать.

В термодинамике необратимых процессов при описании открытых систем, способных обмениваться массой и энергией с окружающей средой, вводится понятие о скорости возрастания энтропии (производстве энтропии)

$$\sigma = \frac{dS}{dt},$$

где t – время.

В уравнениях (1.6) и (1.7) энтропия фигурирует в виде дифференциала. Сама величина S , соответственно, может быть определена только с точностью до величины постоянной S_0 :

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} dT.$$

Если речь идет об изменении энтропии при переходе из одного состояния в другое, наличие неопределенности в виде величины S_0 не сказывается на результатах расчетов. Однако в выражениях для термодинамических

потенциалов – энергии Гельмгольца ($F = U - TS$) или энергии Гиббса ($G = U + pV - TS$), которые чрезвычайно важны при изучении термодинамики химических реакций, возникающая неопределенность в виде произведения TS_0 не исчезает, если рассматривать изменение этих функций (F или G) при переходе из одного состояния в другое, имеющие различные температуры. Без конкретизации величины S_0 применять функции F и G при термодинамических расчетах не представляется возможным.

На этот вопрос дают ответ работа Нернста и постулат Планка [2]. Вальтер Герман Нернст (1864–1941, Нобелевская премия по химии в 1920 г.) в 1905 г. опубликовал работу «О вычислении равновесия по термическим данным», в которой содержались новые положения (постулаты), не вытекающие из первого и второго начал термодинамики. Эти постулаты сводятся к следующему:

– *при очень низких температурах изменения энергии Гиббса и энтальпии химической реакции становятся равными*

$$(\Delta_r G)_{T \rightarrow 0} = (\Delta_r H)_{T \rightarrow 0}, \quad (1.9)$$

– *равенство (1.9) соблюдается не только при абсолютном нуле (0 K), но и вблизи этой температуры, причем кривые $\Delta_r G = f(T)$ и $\Delta_r H = f(T)$ имеют общую касательную, параллельную оси температур:*

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial(\Delta_r H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}. \quad (1.10)$$

Продолжая свои исследования, Нернст пришел к важному выводу о недостижимости абсолютного нуля температуры: «**Невозможно создать тепловую машину, в которой температура вещества снижалась бы до абсолютного нуля**». В 1920 г. ему была присуждена Нобелевская премия по химии «в признание его работ по термодинамике». Изложенные выше постулаты получили название третьего начала термодинамики или тепловой теоремы Нернста. Сам Нернст в своей Нобелевской лекции отметил, что «более 100 проведенных им экспериментальных исследований позволили собрать вполне достаточно данных, подтверждавших

новую теорему с той безошибочностью, какую допускает точность временами очень сложных экспериментов».

Тепловой теореме Нернста может быть дана такая формулировка [1]:

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Здесь необходимы дополнительные пояснения. К обобщенным силам относят интенсивные параметры, характеризующие состояние равновесия, прежде всего это давление и химические потенциалы компонентов. Обобщенные координаты – экстенсивные величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. Прежде всего, это объем и количество вещества.

Важнейшим дополнением к тепловой теореме Нернста является постулат Планка: при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю. Вальтер Планк (1858–1947), немецкий физик, получивший в 1919 г. Нобелевскую премию по физике «в знак признания его заслуг в деле развития физики благодаря открытию квантов энергии». Постулат Планка позволил ввести понятие об абсолютной энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. При этом следует иметь в виду, что вывод о равенстве энтропии веществ при абсолютном нуле относится только к полностью равновесным при 0 К системам. Абсолютная энтропия является важнейшей термодинамической характеристикой индивидуальных веществ.

Принято считать, что теорема Нернста и дополняющий ее постулат Планка завершают построение фундамента классической равновесной термодинамики.

1.2. Термодинамические потенциалы и характеристические функции

Этот вопрос подробно рассмотрен в ранее опубликованном учебном пособии [2]. Здесь мы только кратко напомним основные положения о

термодинамических функциях, называемых термодинамическими потенциалами. Все они, наряду с энтропией, используются для определения направления и границ протекания самопроизвольных процессов в зависимости от конкретных условий их протекания. К числу таких функций относятся:

Внутренняя энергия, U ,

Энтальпия, $H = U + pV$,

Энергия Гельмгольца, $F = U - TS$,

Энергия Гиббса, $G = U + pV - TS$.

Все эти функции имеют размерность энергии, все они не имеют абсолютного значения, так как могут быть определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле температуры. Поскольку $dU = C_V dT$, то в интегральном виде зависимость внутренней энергии от температуры записывается так:

$$U_T = U_{T=0} + \int_0^T C_V dT.$$

Внутренняя энергия входит составной частью в выражения для других термодинамических потенциалов (H , F , G). При термодинамических расчетах оперируют только изменениями термодинамических потенциалов.

Все термодинамические потенциалы, а также энтропия относятся к классу характеристических функций. Функция называется характеристической, если все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены через нее и ее частные производные по соответствующим переменным. Эти независимые переменные называют естественными переменными. Каждая из перечисленных выше функций является характеристической при определенном наборе переменных:

Характеристическая функция	Естественные переменные
Внутренняя энергия	объем, энтропия
Энтропия	внутренняя энергия, объем
Энтальпия	энтропия, давление

Энергия Гельмгольца

температура, объем

Энергия Гиббса

температура, давление

На рис. 1.1 приведена схема, иллюстрирующая взаимосвязь характеристических функций и их естественных переменных.

Рассмотрим в качестве примера описание термодинамических свойств закрытой гомогенной системы с помощью такой характеристической функции, как энергия Гиббса: $G = U + pV - TS$. В дифференциальной форме уравнение имеет вид:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp. \quad (1.11)$$

Естественными переменными для энергии Гиббса являются давление и температура. Запишем выражение для полного дифференциала функции $G = f(p, T)$ в частных производных

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.12)$$

Из сравнения уравнений (1.11) и (1.12) следует:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (1.14)$$

Из уравнений (1.13) и (1.14) видно, что энтропия является мерой убыли энергии Гиббса при нагревании системы при постоянном давлении, а объем – мерой возрастания энергии Гиббса при изотермическом повышении давления. Графически эти зависимости представлены на рис. 1.2, из которого следует, что с ростом давления при постоянной температуре энергия Гиббса растет, а с ростом температуры при постоянном давлении – убывает. На основании уравнения (1.13) можно записать:

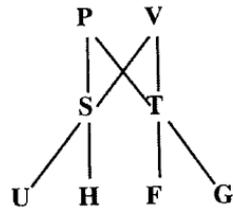


Рис. 1.1. Схема взаимосвязи термодинамических потенциалов (характеристических функций) и их естественных переменных

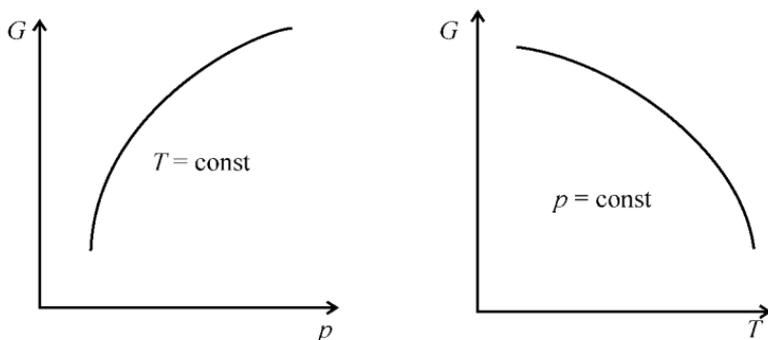


Рис. 1.2. Зависимость энергии Гиббса от характеристических параметров состояния

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -(\partial S/\partial T)_p < 0. \quad (1.15)$$

Следовательно, кривая температурной зависимости энергии Гиббса обращена выпуклостью вверх. В соответствии с уравнением (1.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = (\partial V/\partial p)_T < 0. \quad (1.16)$$

Отсюда следует, что кривая зависимости функции G от давления также обращена выпуклостью вверх. Более подробно эти зависимости и последующие преобразования рассмотрены в учебном пособии [2].

1.3. Общие понятия о гетерогенных равновесиях. Определения

Важнейшими понятиями, с которыми оперирует химическая термодинамика, и, в частности, термодинамика гетерогенных равновесий, являются: *система*, *фаза*, *составляющие системы*, *компоненты*, *число степеней свободы*. Приведем наиболее распространенные определения этих понятий.

Система. В учебном пособии [2] приводится широко используемое определение термодинамической системы – это тело или группа тел,

находящихся во взаимодействии и выделяемых из окружающей среды мысленно или с помощью реально существующей поверхности раздела.

В известной монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина «Основные начала физико-химического анализа» [6] дается такое определение: «Термодинамической системой, или просто системой, называют тело или совокупность тел, где между телами обеспечена возможность теплообмена, а также возможность диффузии хотя бы одного из веществ». В более позднем фундаментальном руководстве по физико-химическому анализу В. Я. Аносова с соавторами [7] имеется, на наш взгляд, не нужное деление систем на термодинамические и физико-химические: «Термодинамической системой называется система, между отдельными частями которой возможен обмен энергией. Если между частями системы возможен обмен не только энергией, но и веществом, то такая система называется физико-химической». Правда дальше говорится: «указанные выше виды систем мы будем называть просто системами».

В книге И. Р. Кричевского [8], специально посвященной понятиям и основам классической термодинамики, подчеркивается, что объектом термодинамического рассмотрения могут быть только закрытые системы, в которых есть обмен теплотой и работой с окружающей средой, но нет обмена веществом. Автор указывает: «Закрытую систему, взаимодействия которой с другими системами ограничиваются передачами теплоты и работы, мы в дальнейшем будем кратко называть термодинамической системой».

Сходное толкование понятия «система» содержится и в третьем издании «Химической термодинамики» М. Х. Карапетьянца [9]: «Совокупность тел, могущих энергетически взаимодействовать между собой и обмениваться с ними веществом называется термодинамической системой. Взаимодействие термодинамической системы с внешней средой связано с передачей теплоты и совершением работы».

Более широкое толкование понятия «термодинамическая система» приводится в учебнике [1]: «Термодинамическая система – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный

обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом...Системы бывают:

- открытые, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- закрытые, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- изолированные, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом».

Для последующего обсуждения правила фаз представляется принципиально важным указание на взаимодействие между собой составных частей термодинамической системы и на наличие равновесия между этими составными частями.

Гомогенные и гетерогенные системы. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а интенсивные термодинамические свойства одинаковы в любых точках в пределах системы, называется гомогенной. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение каких-либо свойств, то такие системы носят название гетерогенных. Данное учебное пособие посвящено термодинамическому рассмотрению гетерогенных систем и равновесий в них.

Фаза. Понятие фазы играет важнейшую роль в термодинамике гетерогенных равновесий, но имеет некоторые особенности в трактовке. В монографии [7] дается развернутое определение понятия фазы: «Фазой называется совокупность однородных систем, находящихся между собой в термодинамическом равновесии. Таким образом, гетерогенная равновесная система состоит из нескольких (минимум двух) фаз. Если в системе имеется несколько однородных частей, тождественных по составу и термодинамическим свойствам (экстенсивным, отнесенным к единице массы, или интенсивным), то все они образуют одну фазу».

Близкое по смыслу развернутое определение понятия фазы имеется в известной монографии Ван дер Ваальса и Констамма [10]. Первоначально авторы вводят понятие о так называемых «телесных комплексах», подразумевая под этим однородные части системы, которые простран-

ственно разделены и которые можно из системы удалить, например, кристаллы льда в воде представляют собой телесный комплекс. Далее дается определение фазы: «Совокупность телесных комплексов, химический состав и термодинамические свойства, отнесенные к единице массы, вполне одинаковы, представляет собой фазу». Понятие о телесных комплексах используется М. Х. Карапетьянцем [9]: «Под фазой следует понимать совокупность телесных комплексов, обладающих одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами».

В учебнике Н. В. Карякина [11] подчеркивается, что понятие «фаза» применимо лишь к соответствующим частям равновесной системы и дается такое определение этому понятию: «Фаза есть гомогенная часть равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами». Весьма краткое определение фазы дается в учебнике [1]: «Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела». Это же краткое определение использовано в учебном пособии [12].

Все, что изложено относительно фазы, относится к ее *термодинамическому* толкованию. Но есть еще и другое толкование, связанное с изучением диаграмм состояния различных систем. Там термином «фаза» называют область составов, температур и давлений, в которой сохраняются агрегатное состояние и структурные особенности веществ, образующих рассматриваемую систему. На диаграммах состояния фаза в термодинамическом понимании всегда точка (вполне определенные химический состав, температура и т. п.), при другом понимании этого термина речь идет об определенном поле на диаграмме состояния.

Составляющие системы. Этот термин не является общеупотребительным, во многих учебных руководствах он не вводится. Смысл термина заключается в следующем. Для характеристики качественного и количественного состава системы недостаточно указания ее элементного состава, т. е. содержания в ней различных химических элементов. Необходимо располагать сведениями из каких реальных веществ (молекул, ионов, комплексов и т. п.) состоит та или иная фаза, входящая в состав гетерогенной системы. Эти вещества называются составляющими [1].

В выборе составляющих допустимы варианты, но необходимо при этом соблюдение следующих условий:

- с помощью выбранных составляющих можно описать любые возможные изменения в любой из частей системы;
- количество выбранных составляющих должно удовлетворять необходимым условиям, в частности, электронейтральности системы, материальному балансу и т. п.

Компонент системы. Если применяется понятие «составляющие системы», то с ним связывается и другое понятие – «независимые составляющие системы» или компоненты системы. Под этими терминами подразумевается минимальное число веществ, необходимое для реализации системы. Иными словами, число компонентов соответствует минимальному набору веществ, достаточному для получения всех составляющих.

В учебнике О. М. Полторака [13] дается такое определение: «Компонентом называют макроскопически чистое вещество данного вида, из которого построена система».

В некоторых руководствах, в частности, в учебнике Н. В. Карякина [11], в «Химической термодинамике» И. Пригожина и Р. Дефэя [14] компонентами считают все вещества, присутствующие в системе, отождествляя это понятие с понятием «составляющие системы». В этом случае вводится понятие «независимые компоненты». Нам представляется, что это может приводить к недоразумениям, особенно, если системы содержат специфические образования (кластеры, ассоциаты и т. п.), которые можно назвать составляющими системы (присутствующими веществами), но нельзя считать компонентами системы.

Число степеней свободы. Число степеней свободы характеризует число независимых переменных (температура, давление, концентрации компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними. В учебнике [1] дается еще более краткое определение: «Число степеней свободы равно числу переменных, которые можно варьировать, не изменяя фазового состояния системы». Возможно такое определение: «Под числом степеней

свободы подразумевается число внутренних переменных, которые могут произвольно меняться при заданных условиях равновесия» [14]. Число степеней свободы называют также вариантностью системы.

1.4. Химический потенциал

Протекание разнообразных химических процессов в общем случае связано с перераспределением масс компонентов и сопровождается изменением энергии. Как уже выше отмечалось, энергия Гиббса системы является функцией температуры, давления и чисел молей компонентов:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k). \quad (1.17)$$

Изменение энергии Гиббса в ходе протекания процесса с участием многих компонентов можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} dn_k. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Обозначение n_k указывает на постоянство числа молей всех компонентов в системе, обозначение n_j на постоянство всех компонентов, кроме рассматриваемого.

Обозначим $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$ как G_i . Тогда при постоянных температуре и давлении

$$dG_{T, p} = \sum_k G_i dn_i. \quad (1.19)$$

Для описания гомогенных смесей важное значение имеет понятие об однородных функциях. Функция называется однородной первого порядка относительно переменных, если выполняется соотношение

$$f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_k) = \alpha f(n_1, n_2, \dots, n_k).$$

Однородные функции более высокого порядка, чем первый, в термодинамике обычно не встречаются. Функция (1.17) при постоянных давлении и температуре является однородной функцией первой степени, и мы можем записать:

$$G = n_1 \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} + n_2 \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_j} + \dots + n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} . \quad (1.20)$$

С учетом ранее введенного обозначения уравнению (1.20) можно при постоянных T и p придать вид

$$G = n_1 G_1 + n_2 G_2 + \dots + n_k G_k = \sum_k n_k G_k . \quad (1.21)$$

Принимая во внимание выражение (1.19) можно записать

$$\sum_k n_i dG_i = 0 . \quad (1.22)$$

Величина G_i носит название парциальной молярной энергии Гиббса. Она представляет собой частную производную от энергии Гиббса по массе компонента, выраженной числом молей, при постоянных температуре, давлении и числах молей (массах) всех других компонентов системы. Аналогичного вида зависимости можно получить для других термодинамических потенциалов – внутренней энергии, энтальпии, для любой экстенсивной функции, например, энтропии или объема. Таким образом, более общее определение парциальной молярной величины может быть записано так: парциальная молярная величина – частная производная от любого экстенсивного свойства по массе компонента, выраженной числом молей, при постоянных температуре, давлении, числах молей всех других компонентов.

Парциальная молярная энергия Гиббса получила также название химический потенциал i -ого компонента (μ_i). При написании выражения для химического потенциала подстрочный индекс с указанием о каком компоненте идет речь обязателен.

Понятие о химическом потенциале как термодинамической переменной введено Гиббсом при рассмотрении факторов, влияющих на вели-

чину внутренней энергии (энергии) системы. Уравнение, аналогичное уравнению (1.18), в этом случае записывается так:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{V, S, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k. \quad (1.23)$$

Для того чтобы были понятны последующие рассуждения в работе Гиббса, надо более подробно разъяснить смысл двух важных терминов – обобщенные силы и обобщенные координаты. Возьмем в качестве примеров хорошо знакомые понятия из физики (из разделов электричество и механика). Электрический потенциал (ϕ) относится к обобщенным силам, заряд (e) относится к обобщенным координатам. Давление относится к обобщенным силам, объем относится к обобщенным координатам. К обобщенным координатам относятся величины, которые изменяются под действием обобщенных сил. В результате электрическая работа $dA_{эл} = \phi de$, механическая работа $dA_{мех} = pdV$. Все обобщенные силы – интенсивные термодинамические параметры.

Вернемся к уравнению (1.23). Все производные от энергии по координатам (энтропии, объему, числам молей компонентов) при постоянстве остальных координат имеют физический смысл обобщенных сил. Поэтому производную от внутренней энергии по числу молей i -ого компонента при постоянстве энтропии, объема и чисел молей всех других компонентов называют химическим потенциалом i -ого компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}. \quad (1.24)$$

Химический потенциал – обобщенная сила в процессах переноса вещества. Такой перенос происходит при фазовых переходах и при химических реакциях. Переносимая масса компонента i имеет смысл обобщенной координаты. Работа переноса компонента i может быть записана так:

$$dA_i = \mu_i dn_i. \quad (1.25)$$

При химической реакции в целом происходит взаимосвязанное изменение масс всех компонентов. Поэтому выражение для полной работы перемещения масс можно записать:

$$dA_{\text{хим}} = \sum_k \mu_k dn_k. \quad (1.26)$$

Следует отметить, что понятие химического потенциала можно вывести с помощью других термодинамических функций:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}. \quad (1.27)$$

Сам термин «химический потенциал» выбран совсем не случайно. Аналогично электричеству, движение какого-либо i -ого компонента всегда происходит от более высокого значения μ_i к более низкому. Равновесие характеризуется равенством электрического потенциала во всех частях проводящей системы. Аналогично равновесие i -ого химического вещества характеризуется равенством μ_i во всех частях системы.

Таким образом, парциальная молярная энергия Гиббса получила название «химический потенциал» и, как это следует из изложенного выше, при постоянных p и T он обладает следующими основными свойствами:

- всякое вещество стремится перемещаться из мест, где его потенциал выше, в места, где он ниже;
- система, содержащая k компонентов, будет находиться в равновесии, если химический потенциал каждого из компонентов во всех частях системы будет одинаков.

Американский физико-химик Дж. Н. Льюис (1875–1946) дает такое толкование химического потенциала: химический потенциал есть мера стремления вещества к рассеянию из занимаемого им пространства [15]. Стремление это обусловлено тепловым движением молекул, а равновесие в этом отношении представляет собой равенство чисел перемещающихся за единицу времени молекул вещества в двух противоположных направлениях.

При постоянных давлении и температуре стремление вещества рассеиваться из системы, соответственно его химический потенциал, должны зависеть от двух факторов:

– от числа молекул вещества в единице объема (его концентрации), так как чем больше это число, тем большее число молекул может, при прочих равных условиях, покинуть этот объем за единицу времени вследствие теплового движения;

– от взаимодействия молекул данного вещества с окружающей средой, т. е. со всеми молекулами, находящимися в рассматриваемой единице объема, в том числе и с молекулами этого же вещества: чем сильнее это взаимодействие, тем прочнее связаны молекулы вещества со средой, тем меньше они способны рассеиваться из данной среды и тем меньше будет химический потенциал вещества.

Если мы имеем дело со смесью газов, ведущих себя идеально, или с идеальным раствором, то во внимание следует принимать только первый фактор (число молекул в единице объема).

Как было показано, при заданной температуре $(\partial G/\partial p)_T = V$, где V – молярный объем. Поскольку молярный объем – величина всегда положительная, энергия Гиббса с ростом давления будет увеличиваться:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_1^2 V dp. \quad (1.28)$$

В случае одного моля идеального газа можно записать $pV = RT$,

$$G(p_2) = G(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Если принять, что $p_1 = 1$ атм (или 1 бар = 10^5 Па = 0,987 атм), то речь пойдет о стандартном состоянии, где $G(p_1) = G^\circ$. Следовательно, для любого произвольного давления, если речь идет об одном моле газа

$$G(p) = G^\circ + RT \ln p. \quad (1.29)$$

Это же можно записать пользуясь обозначением химического потенциала, но в этом случае мы считаем обязательным использовать

подстрочный индекс, т. е. обозначать μ_i . Дело еще в том, что для индивидуальных веществ, систем, состоящих из одного компонента, термин «химический потенциал» практически не применяется, хотя величина μ_i° и представляет собой значение энергии Гиббса для чистого компонента (G_i°). Таким образом, получаем выражение следующего вида:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (1.30)$$

Величина p_i – парциальное давление i -ого компонента в газовой смеси, ведущей себя идеально. Для реальных газовых смесей вместо парциального давления, как известно, используют летучесть f . Понятие летучести (синонимы: фугитивность, рассеиваемость) для газовых смесей и термин активность для конденсированных систем введены уже упоминавшимся Льюисом. Применение этих функций позволяет удобно сравнивать реальные системы с идеальными, функции летучесть и активность очень полезны при расчетах прикладного характера. Летучесть компонента связана с его парциальным давлением с помощью коэффициента летучести (ϕ_i):

$$f_i = p_i \phi_i.$$

Для растворов, независимо от их агрегатного состояния, ведущих себя идеально, т. е. подчиняющихся закону Рауля ($p_i = p_i^\circ x_i$) при всех составах и температурах, выражение (1.30) принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i. \quad (1.31)$$

Концентрация может быть выражена и в других единицах, это сказывается на значении μ_i° , но, естественно, не влияет на величину химического потенциала компонента i .

1.5. Метод активности. Выбор стандартного состояния

Выражение для химического потенциала отдельного компонента в реальных (неидеальных) смесях с использованием понятия об активности в развернутом виде может быть записано так:

$$\mu_i(p, T, x_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln a_i(p, T, x_i). \quad (1.32)$$

Из уравнения (1.32) видно, что химический потенциал i -ого компонента зависит от давления (для конденсированных систем незначительно), от температуры и концентрации данного компонента, а в более широком толковании – от состава системы. Величина μ_i° – стандартное значение химического потенциала i -ого компонента зависит от давления, температуры и выбора *стандартного состояния* для этого компонента; концентрация компонента и состав системы на величину μ_i° не влияют.

Активность компонента $a_i(p, T, x_i)$ – сложная функция температуры, давления и состава раствора. Для систем, рассматриваемых при постоянных давлении и температуре, достаточно учитывать только зависимость активности от состава раствора. В общем случае без каких-либо внетермодинамических допущений зависимость активности i -ого компонента от концентрации в явном виде выразить не представляется возможным. Активность компонента связывается с его концентрацией с помощью коэффициента активности, который при постоянных давлении и температуре неявным образом зависит от состава:

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (1.33)$$

где γ_i – коэффициент активности i -ого компонента. Коэффициент активности отражает всю совокупность межмолекулярных или межионных взаимодействий, ведущих к отклонению данной системы от идеального поведения. Для систем, ведущих себя идеально, коэффициент активности равен 1.

Важно отметить: *активность и коэффициент активности – безразмерные величины*. В этом легко убедиться из следующих зависимостей. Активность компонента может быть выражена через разность химических потенциалов этого компонента в реальном растворе и в стандартном состоянии:

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}.$$

Числитель и знаменатель этого выражения имеют размерность энергии, отнесенной к одному молю. Далее, один из наиболее распространенных экспериментальных методов определения активности компонента сводится к измерению его парциального давления над раствором. Как известно, для идеальных систем согласно закону Рауля $p_i = p_i^\circ x_i$, где p_i – парциальное давление компонента над раствором, а p_i° – давление пара над чистым i -ым компонентом при той же температуре. Для неидеальных систем аналогичное выражение записывается так: $p_i = p_i^\circ a_i$. Соответственно:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}.$$

Из уравнения (1.33) видно, что если активность компонента величина безразмерная, то и коэффициент активности компонента также безразмерная величина. В зависимости от способа выражения концентрации компонента в той или иной фазе переменного состава (растворе) можно записать:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i = \\ &= \mu_i^{\circ,m} + RT \ln \gamma_i^m m_i = \mu_i^{\circ,c} + RT \ln \gamma_i^c c_i, \end{aligned} \quad (1.34)$$

где коэффициенты активности при данной температуре γ_i , γ_i^m , γ_i^c остаются неявными (неизвестными) функциями от состава фазы переменного состава, m – моляльность раствора, c – молярность. В разбавленных растворах концентрации, выраженные в разных единицах, пропорциональны друг другу. В этом случае коэффициенты активности можно принять одинаковыми, а постоянные множители, связанные с переходом от одного способа выражения концентрации к другому, включить в слагаемые, μ_i° , $\mu_i^{\circ,m}$, $\mu_i^{\circ,c}$ (они будут различными).

Метод активностей получил широкое распространение в термодинамике фаз переменного состава – водных и неводных растворов, солевых систем, металлических сплавов. Хотя замена одной неявной функции $\mu_i(p, T, x_i)$ на другую неявную функцию $a_i(p, T, x_i)$ не решает проблемы природы растворов, но облегчает решение целого ряда конкретных задач:

– разность химических потенциалов $\mu_i(p, T, x_i) - \mu_i^\circ(p, T, x_i) = RT \ln a_i$ оказывается значительно более простой, чем каждая из двух величин в левой части этого уравнения. Абсолютное значение химического потенциала определить термодинамическими методами невозможно. Для определения активности компонентов в растворах той или иной природы существует большое число экспериментальных методов. Вычисление активностей, коэффициентов активности компонентов, других, связанных с этими величинами термодинамических функций стало основным способом представления результатов работ в области экспериментальной термодинамики;

– метод активностей, существо которого заключается в замене концентрации компонента его активностью, делает возможным использование математического аппарата химической термодинамики при рассмотрении реальных систем, достаточно концентрацию заменить активностью. Активность определяется из эксперимента, все способы ее расчета, основанные на использовании различных моделей, являются приближенными.

Из выражения (1.34) видно, что $\mu_i = \mu_i^\circ$ при $a_i = 1$. Состояние, когда активности и коэффициенту активности компонента задаются строго определенные значения, называется *стандартным состоянием*. Выбор стандартного состояния – это способ определения величины $\mu_i^\circ(p, T)$, т. е. выбор удобной начальной точки отсчета для последующих вычислений. Нет обязательного для всех случаев способа выбора стандартного состояния. Для разных типов растворов могут быть выбраны наиболее удобные стандартные состояния. Основными являются симметричная и несимметричная системы отсчета химического потенциала (симметричный и несимметричный методы нормирования термодинамических функций). Другие методы выбора стандартного состояния применяются гораздо реже.

Симметричный способ выбора стандартного состояния (симметричная система отсчета). При симметричном способе все компоненты раствора, расплава, твердой фазы переменного состава равноправны,

нет деления на растворитель и растворенные вещества. Способ удобнее всего применять при неограниченной смешиваемости компонентов, когда могут быть реализованы системы любого состава (для двухкомпонентных систем 1–2 от $x = 0$ до $x = 1$). За стандартное состояние для системы с любым числом компонентов принимается состояние чистого компонента при заданных давлении и температуре: при $x_i = 1$, $a_i = 1$, $\gamma_i = 1$.

Коэффициенты активности веществ, присутствующих в рассматриваемой гомогенной фазе в незначительном количестве (в пределе $x_i \rightarrow 0$) называются коэффициентами активности при бесконечном разбавлении или предельными коэффициентами активности (γ_i^∞). При симметричном выборе стандартного состояния в зависимости от степени взаимодействия между компонентами величина $\gamma_i^\infty (\ln \gamma_i^\infty)$ может изменяться в весьма широких пределах. Как будет показано в дальнейшем (гл. 3), величины γ_i^∞ содержат полезную информацию о характере взаимодействия между компонентами и во многих случаях используются при технологических расчетах.

Несимметричный способ выбора стандартного состояния (несимметричная система отсчета). При несимметричной нормировке компоненты раствора (расплава) не являются равноправными – один из них выступает в качестве растворителя, а остальные – растворенные вещества. В ряде случаев, например, при рассмотрении водных растворов, такая нормировка представляется более удобной. Для растворителя по-прежнему за стандартное состояние принимается чистый компонент: $\gamma_i = 1$ при $x_i \rightarrow 1$ (при T и p const). Для растворенных веществ $\gamma_i \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 0$. В соответствии с уравнением (1.34) для выражения концентрации растворенных веществ можно применять не только молярные доли (x_i), но и моляльность (m_i) или молярность (c_i). Переход от одного стандартного состояния к другому не вызывает трудностей, так как величина химического потенциала компонента μ_i определяется только объективными факторами (природой раствора, температурой, давлением) и не зависит от выбора стандартного состояния и способа выражения концентрации.

Рассмотрим в двухкомпонентной системе на примере компонента 2 взаимосвязь между двумя способами выбора стандартного состояния. При симметричном выборе стандартного состояния:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \quad a_2 = x_2 \gamma_2; \quad \gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 1.$$

При несимметричном выборе стандартного состояния:

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln a_2', \quad a_2' = \gamma_2' x_2; \quad \gamma_2' \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0.$$

Левые части этих уравнений одинаковы, приравняв правые части, получаем:

$$\mu_2^\circ + RT \ln \gamma_2 + RT \ln x_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln \gamma_2' + RT \ln x_2, \quad (1.35)$$

или

$$\mu_2^\circ + RT \ln \gamma_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln \gamma_2'.$$

При $x_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$, $\gamma_2' \rightarrow 1$. Тогда

$$\mu_2^{\circ'} = \mu_2^\circ + RT \ln \gamma_2^\infty.$$

Следовательно:

$$RT \ln \gamma_2 = RT \ln \gamma_2' + RT \ln \gamma_2^\infty,$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2'} = \gamma_2^\infty. \quad (1.36)$$

Если при данной молярной доле x_2 , активность растворенного компонента при симметричном выборе стандартного состояния (a_2) сравнить с активностью того же компонента при несимметричном выборе (a_2'), получим

$$\frac{a_2}{a_2'} = \frac{\gamma_2 x_2}{\gamma_2' x_2} = \gamma_2^\infty. \quad (1.37)$$

Относительный химический потенциал компонента также зависит от выбора стандартного состояния:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_2 &= RT(\ln\gamma_2 + \ln x_2), \\ \Delta\mu'_2 &= RT(\ln\gamma'_2 + \ln x_2), \\ \Delta\mu_2 - \Delta\mu'_2 &= RT\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma'_2}\right) = RT\ln\gamma_2^\infty.\end{aligned}\quad (1.38)$$

Более подробно вопросы, связанные с выбором того или иного стандартного состояния, в частности в различных металлургических системах, рассмотрены в учебном пособии [12].

1.6. Правило фаз Гиббса

Правило фаз является одним из важнейших правил в химической термодинамике, оно лежит в основе анализа всех гетерогенных равновесий. Как отмечалось во введении, это правило было установлено Дж. Гиббсом. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз, находящихся в равновесии, каждая из которых содержит определенное число компонентов. Все равновесные фазы имеют одинаковую температуру (условие теплового равновесия) и одинаковое давление (условие механического равновесия). Обсудим соотношение между химическими потенциалами какого-либо компонента, входящего в состав каждой из фаз. Переход массы dn_i компонента из одной фазы (I) в другую (II) ведет к изменению суммарной энергии Гиббса системы в целом dG , которое складывается из изменений энергии Гиббса обеих фаз:

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II}. \quad (1.39)$$

Так как в соответствии с постановкой задачи $dn_i^{II} = -dn_i^I$ и при условии сохранения в системе равновесия ($dG = 0$), получаем:

$$\mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i^I dn_i^I = \mu_i^{II} dn_i^{II} - \mu_i^I dn_i^I = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} = 0$$

или

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I = 0, \quad \mu_i^{II} = \mu_i^I. \quad (1.40)$$

переменными. Принимается, что состояние системы полностью определено, если известны температура, давление и химический состав каждой фазы.

В приведенной выше формулировке правила фаз иногда употребляются другие термины: вместо числа степеней свободы говорится о числе независимых интенсивных переменных или о вариантности системы [14]. Все эти термины являются равноценными.

Как известно, термодинамические системы могут быть изолированными, закрытыми и открытыми. В монографии И. Пригожина и Р. Дефэя [14] подчеркивается: «Правило фаз применимо как к открытым системам, т. е. при наличии процессов переноса вещества в систему или из нее, так и к закрытым или замкнутым системам».

Правило фаз Гиббса подробно анализируется в учебнике О. М. Полторака [13]. Правило фаз рассматривается как следствие существования системы уравнений, однозначно описывающих равновесие многофазной системы. Исходим из того, что k компонентов распределено между фазами. Условием равновесия многофазной системы является равенство для всех фаз давления, температуры и химических потенциалов каждого из компонентов системы. Математически это эквивалентно распространению на систему в целом уравнения Гиббса-Дюгема, связывающего переменные $T, p, \mu_1 \dots \mu_i \dots \mu_k$ в пределах каждой из равновесных фаз

$$SdT - Vdp + \sum_1^k n_i d\mu_i = 0, \quad (1.42)$$

где k – число независимо изменяемых величин μ_i (или, что то же самое, число независимо изменяемых n_i), S – общая энтропия системы, V – общий объем системы, n_i – величины, определяющие молярный состав каждой из фаз. Всего число уравнений вида (1.42) будет f , т. е. оно равно числу фаз равновесной системы. Число переменных в каждом из уравнений равно $k + 2$. В эту величину входят T, p и все μ_i .

Из алгебры известно, что число незакрепленных переменных равно разности между общим числом переменных и числом уравнений. Примем два дополнительных условия:

- в системе не происходит каких-либо химических превращений;
- поверхности раздела не учитываются как двумерные фазы.

Тогда в соответствии с алгебраическим правилом для числа степеней свободы получаем выражение (1.41), поскольку для каждой из фаз можно записать одно выражение Гиббса-Дюгема, а в каждом выражении Гиббса-Дюгема содержится $(k + 2)$ переменных.

Из уравнения (1.41) видно, что число степеней свободы зависит только от числа переменных и числа уравнений, поэтому при применении правила фаз к конкретным системам необходимо учитывать все виды уравнений, связывающих эти переменные. Если в системе протекает N химических реакций, то уравнение (1.41) примет вид:

$$s = k + 2 - f - N .$$

Для того, чтобы сохранить форму уравнения (1.41) можно использовать выражение

$$k_{\text{мин}} = k - N .$$

Соответственно

$$s = k_{\text{мин}} + 2 - f .$$

В работе [13] специально отмечается, что правило фаз не следует применять в критической точке, поскольку в этом состоянии основную роль играют поверхностные явления и нарушается одно из указанных выше условий применения уравнения (1.41). Более строгий анализ возможности использования правила фаз в критической точке содержится в монографии А. В. Сторонкина [16]. В однокомпонентных системах критическая фаза, выражаемая на диаграммах состояния точкой, неинвариантна, в бинарных системах имеется одна степень свободы, на диаграммах – критическая линия, в тройных системах – две степени свободы, на диаграммах – критическая поверхность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М. : Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с. – (Серия «Классический университетский учебник»).
2. Морачевский А. Г. Физическая химия: термодинамика химических реакций: учеб. пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 98 с.
3. Осипов А. И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра. Часть 1. Равновесная термодинамика / А. И. Осипов // Соросовский образоват. журн. – 1999. – № 4, С. 79–85.
4. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика: [пер. с нем.] / А. Зоммерфельд. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – 480 с.
5. Стромберг А. Г. Физическая химия : учебник / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 7-е изд., стереотипное. – М. : Высшая школа, 2009. – 527 с.
6. Аносов В. Я. Основные начала физико-химического анализа / Аносов В. Я., Погодин С. А. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.
7. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков – М. : Наука, 1978. – 503 с.
8. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики / И. Р. Кричевский. – М. : Химия, 1970. – 440 с.
9. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 584 с.
10. Ван-дер-Ваальс И. Д. Курс термостатики. Часть 1. Общая термостатика : [пер. с нем.] / И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм ; под общ. ред. А. В. Раковского. – М. : ОНТИ, Гл. ред. химич. лит., 1936. – 452 с.
11. Карякин Н. В. Основы химической термодинамики : учеб. пособие / Н. В. Карякин. – М. : Изд. центр «Академия», 2003. – 463 с.
12. Морачевский А. Г. Прикладная химическая термодинамика : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 254 с.
13. Полторацк О. М. Термодинамика в физической химии : учебник / О. М. Полторацк. – М. : Высшая школа, 1991. – 319 с.
14. Пригожин И. Химическая термодинамика : [пер. с англ.] / И. Пригожин, Р. Дефэй ; под ред. В. А. Михайлова. – Новосибирск : Наука, 1966. – 510 с.
15. Льюис. Химическая термодинамика : [пер. с англ.] / Льюис, Рендалл ; под ред. и с дополн. П. А. Ребиндера. – Л. : ОНТИ, Химтеорет, 1936. – 532 с.
16. Стронкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть 1 / А. В. Стронкин. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1967. – 447 с.

2. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Основные элементы фазовой диаграммы. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях или кристаллических модификациях. В последнем случае каждую модификацию следует рассматривать как самостоятельную фазу.

Для однокомпонентных систем энергия Гиббса, отнесенная к одному молю вещества, является функцией температуры и давления: $G = f(T, p)$. Для равновесия, например, твердой и жидкой фаз можно записать: $G^{\text{ТВ}} = G^{\text{Ж}}$, если величины энергии Гиббса в обоих случаях относятся к единице массы рассматриваемого вещества. В координатах G – T – p уравнения $G^{\text{ТВ}} = f(T, p)$ и $G^{\text{Ж}} = f(T, p)$ описывают поверхности. Линия пересечения этих поверхностей дает кривую фазового равновесия, в данном случае – кривую плавления. Аналогичные рассуждения относятся и к другим фазовым равновесиям. Проекция кривых фазового равновесия на плоскость T – p дают диаграмму состояния (фазовую

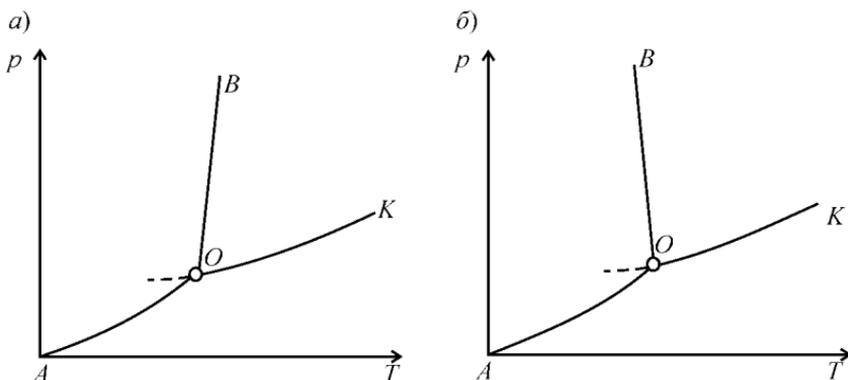


Рис. 2.1. Основные типы фазовой диаграммы однокомпонентной системы:
а) $dT/dp > 0$, б) $dT/dp < 0$

диаграмму) однокомпонентной системы в координатах температура – давление (рис. 2.1).

В соответствии с условиями равновесия сосуществующих фаз I и II можно записать:

$$G^I = G^{II}, \quad \Delta G = G^{II} - G^I = 0. \quad (2.1)$$

В данном случае G^I и G^{II} энергии Гиббса сосуществующих равновесных фаз, отнесенные к единице массы каждой из фаз (как правило, к одному моллю). При изменении температуры и давления на величины dT и dp и установлении равновесия при $T + dT$ и $p + dp$ получаем:

$$G^I + dG^I = G^{II} + dG^{II}, \quad dG^I = dG^{II}. \quad (2.2)$$

Принимая во внимание объединенное выражение для первого и второго законов (начал) термодинамики:

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (2.3)$$

для рассматриваемого равновесия можно записать:

$$(V^{II} - V^I)dp = (S^{II} - S^I)dT \quad (2.4)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{T\Delta_{\text{ф.п.}}V}, \quad (2.5)$$

поскольку изменение энтропии при фазовом переходе равно

$$S^{II} - S^I = \Delta_{\text{ф.п.}}S = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad (2.6)$$

Уравнение (2.5) носит название уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оно описывает фазовые равновесия индивидуального вещества. В уравнениях (2.4)–(2.6) V^I , V^{II} , S^I , S^{II} – молярные объемы и молярные энтропии равновесных фаз, $\Delta_{\text{ф.п.}}H$ теплота (энтальпия) фазового перехода, отнесенная к одному моллю вещества.

Рассмотрим основные элементы фазовой диаграммы (рис. 2.1): AO , OB , OK – моновариантные линии двухфазных равновесий; составы,

лежащие на этих линиях, обладают одной степенью свободы, $s = 1$, так как $k = 1$ и $f = 2$.

O – невариантная точка пересечения линий двухфазных равновесий, $s = 0$, $k = 1$ и $f = 3$.

Кривые AOB , $ВОК$ и $АОК$ ограничивают поля существования соответственно твердой (тв), жидкой (ж) и парообразной (п) фаз, $s = 2$, $k = 1$ и $f = 1$.

Как видно из уравнения (2.5), наклон линий AO , OB и OK (рис. 2.1), т. е. знак производной dp/dT , определяется соотношением молярных объемов равновесных фаз, так как теплоты фазовых переходов (тв \rightarrow п, тв \rightarrow ж, ж \rightarrow п) положительны.

Линия сублимации (возгонки) AO начинается в точке, где $T = 0$ и $p = 0$, имеет положительный наклон, $dp/dT > 0$, так как молярный объем пара значительно превышает молярный объем твердого вещества, $\Delta V > 0$. Заканчивается кривая сублимации в точке O .

Линия испарения OK начинается в невариантной точке O и заканчивается в критической точке K , где парообразная и жидкая фазы становятся идентичными. По мере перемещения по кривой равновесия жидкость – пар (OK) в область высоких температур и давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в критической точке (точка K) оно пропадает. Критическая точка соответствует такой температуре, при которой молярные объемы жидкости и пара становятся одинаковыми. Критические температура $T_{кр}$, давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$, отвечающие точке K являются важными физическими константами вещества. Подробные сведения о критических параметрах молекулярных неорганических соединений содержатся в справочном руководстве [1]. Например, для воды приводятся такие критические параметры: $T_{кр} = 647,2$ К, $V_{кр} = 55,95$ см³ · моль⁻¹, $p_{кр} = 22,06$ МПа. Иногда вместо критического объема пользуются критической плотностью $\rho_{кр}$, которая связана с критическим объемом соотношением: $\rho_{кр} = M / V_{кр}$, где M – молярная масса рассматриваемого вещества.

При температуре выше критической, $T > T_{кр}$, вещество не может быть сконденсировано ни при каких давлениях.

Наклон линии OK положителен, т. е. с ростом температуры давление пара возрастает. Поскольку процессы сублимации и испарения сопровождаются приблизительно одинаковым изменением объема, а величина энтальпии сублимации может быть представлена как сумма энтальпий плавления и испарения, т. е. $\Delta_{\text{субл}}H > \Delta_{\text{исп}}H$, то

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{субл}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}}.$$

Кривые сублимации идут более круто, чем кривые испарения. Угловой коэффициент линии сублимации больше, чем угловой коэффициент линии испарения.

Линия плавления OB описывает зависимость температуры плавления от давления. Перевод вещества из твердого состояния в жидкое требует затраты теплоты, $\Delta_{\text{пл}}H > 0$. Характер зависимости температуры плавления от давления определяется соотношением молярных объемов $\Delta_{\text{пл}}V = V^{\text{ж}} - V^{\text{ТВ}}$. Для подавляющего большинства веществ переход из твердого состояния в жидкое сопровождается увеличением объема, $\Delta_{\text{пл}}V > 0$ и $(dp/dT)_{\text{пл}} > 0$. С увеличением давления температура плавления повышается. Математически это удобнее выразить следующим образом. Уравнению (2.5) можно придать вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\text{пл}}V}{\Delta_{\text{пл}}H}. \quad (2.6^*)$$

В свою очередь:

$$\Delta_{\text{пл}}V = V^{\text{ж}} - V^{\text{ТВ}} = M \left(\frac{1}{\rho^{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho^{\text{ТВ}}} \right) = M \left(\frac{\rho^{\text{ТВ}} - \rho^{\text{ж}}}{\rho^{\text{ж}}\rho^{\text{ТВ}}} \right). \quad (2.7)$$

Таким образом, знак $\Delta_{\text{пл}}V$ и, соответственно, $(dT/dp)_{\text{пл}}$ определяется значениями плотности вещества в твердом и жидком состояниях при рассматриваемой температуре. Если $\rho^{\text{ТВ}} > \rho^{\text{ж}}$, то $\Delta_{\text{пл}}V > 0$, $(dT/dp)_{\text{пл}} > 0$, и, как выше уже отмечалось, температура плавления растет с ростом температуры. Однако для металлов, как правило, это

повышение невелико. Для олова, например, чтобы изменить температуру плавления на 1 градус нужно давление $3,04 \cdot 10^7$ Па (около 300 атм).

В отдельных случаях, как это видно из рис. 2.1, б, молярный объем жидкой фазы меньше, чем твердой, $\Delta_{пл}V < 0$, температура плавления понижается с ростом давления. К числу таких веществ, в частности, относятся вода, германий, кремний, галлий, висмут, ряд полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$.

Рассмотрим пример с водой. Объем одного моля льда при 0°C (273,15 К) равен $19,638 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, объем одного моля воды при той же температуре $18,020 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтальпия плавления льда при рассматриваемой температуре $6008 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для пользования уравнением (2.6*) энтальпию плавления следует выразить в $\text{атм} \cdot \text{см}^3$, $1 \text{ Дж} = 9,871 \text{ атм} \cdot \text{см}^3$. Тогда:

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_{пл} = \frac{273,15 \cdot (18,020 - 19,638)}{6008 \cdot 9,871} = -0,00745 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}.$$

Следовательно, при увеличении внешнего давления на 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па) температура плавления льда уменьшается на 0,0075 градуса.

В литературе часто диаграммы состояния систем, в которых $(dT/dp)_{пл} > 0$ относят к диаграммам состояния «типа серы» (иногда называют «вещества типа серы»), если $(dT/dp)_{пл} < 0$, – к диаграммам (веществам) «типа воды». Первый тип иллюстрируется рис. 2.1, а, второй – 2.1, б. Для систем типа серы при плавлении объем увеличивается, для систем типа воды – уменьшается.

Наблюдаемые при плавлении явления могут быть рассмотрены в рамках широко известного принципа смещения равновесия Ле Шателье–Брауна, согласно которому, если на систему оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Повышение температуры должно вызывать процесс, идущий с поглощением тепла, а при повышении давления должен протекать процесс, связанный с уменьшением объема.

Вернемся к системе вода–лед при 0°C и повысим давление. Тогда должен пойти процесс, связанный с уменьшением объема, в данном случае плавление льда, так как удельный объем льда (соответственно и молярный

объем) больше удельного (молярного) объема воды. Чтобы воспрепятствовать таянию льда, надо понизить температуру. Таким образом, для воды и веществ типа воды при повышении давления точка плавления понижается. Если $(dT/dp)_{пл}$ положительно (тип серы), то кривая OB (рис. 2.1, *a*) при повышении давления будет отклоняться вправо, точка плавления будет повышаться. Однако до давления в несколько сот атмосфер кривые плавления практически совпадают с вертикальными прямыми, так как во всех случаях влияние давления на температуру плавления очень мало. На рис. 2.1 заметные отклонения кривой плавления от вертикальной прямой преследуют только цель наглядности. На рис. 2.2 приведены p – T диаграммы для натрия (*a*) и висмута (*б*) по данным монографии В. М. Глазова с соавторами [2].

Особенности плавления твердых фаз. Рассмотрим на примере металлов и некоторых соединений особенности перехода из твердого состояния в жидкое. Известно, что из трех агрегатных состояний (твердого, жидкого и газообразного) жидкое изучено меньше всего [7, 8]. Созданная почти 70 лет назад известным российским физиком-теоретиком Я. И. Френкелем (1894–1952) кинетическая теория жидкостей сохраняет свое научное и методологическое значение [9]. По этой теории жидкость при небольших перегревах представляет собой как бы разупорядоченное твердое тело, в котором продолжает существовать ближний порядок в расположении частиц, но нарушается вследствие теплового движения

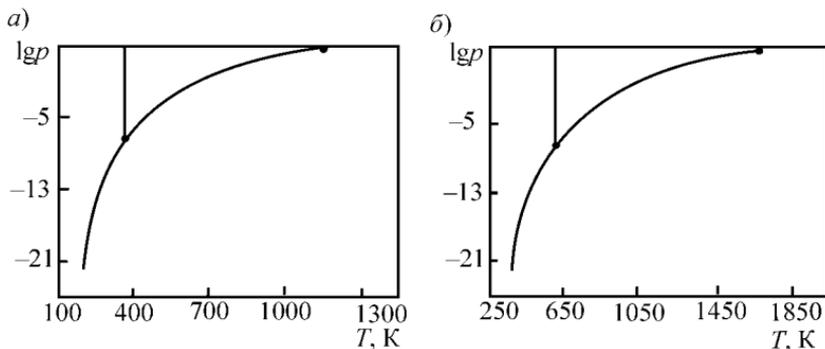


Рис. 2.2. p – T диаграммы натрия (*a*), висмута (*б*)
(p в килобарах, 1 бар = 10^5 Па = 0,987 атм)

характерное для твердых тел закономерное расположение частиц во всем объеме. Относительное увеличение объема при плавлении большинства веществ, особенно простых, не превышает 10 %, что соответствует увеличению расстояния между частицами при плавлении лишь на 3,3 % . Как видно из табл. 2.1, для металлов увеличение объема при плавлении еще меньше. Плотности металлов в твердом и жидком состояниях близки между собой. Из-за смещения атомов на небольшие расстояния процесс плавления не должен существенно влиять на энергии взаимодействия атомов в твердом и жидком состояниях. На это указывают, в частности, малые значения энтальпии (теплоты) плавления $\Delta_{\text{пл}}H$, в то же время энтальпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H$ значительно выше (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Термодинамические характеристики металлов

Металл	$\frac{\Delta_{\text{пл}}V}{V^{\text{ТВ}}} \cdot 100 \%$	$\Delta_{\text{пл}}H$	$\Delta_{\text{исп}}H$	$\Delta_{\text{пл}}S$, Дж/моль·К
		кДж/моль		
Cu	4,2	13,0	304,6	9,58
Ag	3,8	11,3	254,0	9,29
Mg	4,1	8,37	133,9	9,41
Zn	4,2	7,28	115,1	10,4
Cd	4,7	6,40	100,0	10,8
Hg	3,7	2,30	59,0	10,8
Tl	3,2	4,31	166,1	7,49
Pb	3,5	4,98	177,8	8,28
Na	2,5	2,64	97,9	7,11
K	2,6	2,38	79,5	7,11
Rb	2,5	2,20	75,7	7,03
Cs	2,6	2,09	66,5	6,90

О близости строения жидких и твердых тел, прежде всего металлов, говорят и малые величины энтропии плавления ($\Delta_{\text{пл}}S$), которая, согласно правилу Ричардса, в среднем равна 8,4 Дж/моль·К. Гораздо большим

изменением энтропии сопровождается процесс испарения металлов. В соответствии с правилом Трутона, величина $\Delta_{\text{исп}}S$ составляет приблизительно 88 Дж /моль·К.

Жидкости, как и твердые тела, обладают малой сжимаемостью. «Свободный» объем, за счет которого осуществляется сближение частиц при сжатии, в обоих конденсированных состояниях очень мал.

Малые различия в энергиях взаимодействия и межатомных расстояниях в жидких и твердых металлических системах ведут к тому, что характер теплового движения частиц мало изменяется при переходе от одного агрегатного состояния к другому. Подтверждением этого может служить близость теплоемкостей C_p металлов в твердом и жидком состояниях:

Металл	Na	Zn	Cd	Hg	Al	Sb
$C_p^{\text{ТВ}} / C_p^{\text{Ж}}$	1,01	0,97	1,04	1,0	0,92	1,0

Факты небольших изменений объема, плотности, теплоемкости, малые величины энтальпии и энтропии плавления – все это свидетельствует не только о близости расстояний между частицами и сил взаимодействия между ними в обоих конденсированных состояниях, но и об элементах сходства во взаимном расположении атомов.

Прямое исследование структуры жидких металлов и сплавов может быть выполнено с помощью дифракции рентгеновских лучей, нейтронов или электронов. Дифракция рентгеновских лучей – наиболее часто применяемый метод [7, 8, 10]. На основании дифракционных измерений вычисляются кривые распределения атомов в жидких металлах и сплавах, которые выражают изменение числа атомов в единице объема в зависимости от расстояния r от произвольно выбранного центрального атома. При полностью неупорядоченном расположении атомов кривая представляет собой ветвь параболы. Для твердых веществ получают четко фиксированные числа атомов n_1, n_2, n_3 , находящихся в координационных сферах с радиусами r_1, r_2, r_3 . Для жидкостей картина полу-

чается несколько размытой, но все же на основании максимумов на кривых радиального распределения можно судить о числе атомов, по крайней мере, в первой координационной сфере. Распределение частиц в ближайшем окружении центрального атома в жидкости подобно распределению атомов в кристалле. Ближний порядок в жидкостях качественно соответствует ближнему порядку в твердых телах.

Более значительные структурные изменения характерны для соединений, существенно изменяющих тип химической связи при переходе из твердого состояния в жидкое. Об изменении типа химической связи можно, в частности, судить по изменению проводимости при плавлении. Согласно существующим представлениям различают три основных типа изменений электронной проводимости при переходе от твердого вещества к жидкому:

- вещество является металлом в твердом состоянии и при плавлении сохраняет свои металлические свойства. К этой группе веществ относятся все металлы и ряд интерметаллических соединений;

- вещество является полупроводником в твердом и жидком состояниях. К этому типу веществ относятся большинство теллуридов и селенидов металлов, некоторые интерметаллические соединения, объединяемые понятием жидкие полупроводники;

- вещество является полупроводником в твердом состоянии и при плавлении становится металлом. К этой группе относятся германий, кремний, полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$. В ряде случаев переход от полупроводника к металлу происходит в некоторой области температур выше точки плавления.

Изменение характера химической связи при плавлении находит отражение в термодинамических характеристиках процесса плавления – энтальпии и энтропии плавления ($\Delta_{пл}H$ и $\Delta_{пл}S$).

Сделаем общее заключение: анализ данных структурных и других физико-химических исследований опровергает представление о жидкости как о бесструктурной плотной системе с полностью беспорядочным расположением частиц. Для жидкостей всех классов характерно наличие ближнего порядка, параметрами которого служат кратчайшее межа-

томное расстояние и число частиц в первой координационной сфере. Одновременно с этим при плавлении уничтожается дальний порядок, исчезает свойственное для кристаллической структуры регулярное повторение решеточных позиций во всех трех измерениях.

Давление насыщенного пара. Для технологической практики особо важное значение имеет давление насыщенного пара над твердой или жидкой фазами, т. е. процессы сублимации и испарения. В этих случаях уравнению (2.5) можно придать несколько иной вид. Если рассматривать пар при давлении и температуре, достаточно удаленных от критической точки, то можно пренебречь молярным объемом конденсированной твердой или жидкой фазы по сравнению с молярным объемом пара:

$$\Delta_{\text{исп}} V = V^{\text{п}} - V^{\text{ж}} \approx V^{\text{п}}. \quad (2.8)$$

Кроме того, можно принять, что пар подчиняется идеальному закону. Для одного моля:

$$V^{\text{п}} = \frac{RT}{p}. \quad (2.9)$$

С учетом этих допущений уравнению Клапейрона-Клаузиуса можно придать следующий вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2}. \quad (2.10)$$

В правой части уравнения (2.10) все величины положительны. Следовательно, производная $d \ln p / dT$ также всегда положительна, т. е. с ростом температуры давление насыщенного пара в равновесии с конденсированной фазой всегда увеличивается.

Если интервал температур невелик, то можно принять, что величина энтальпии испарения в нем сохраняет постоянные значения, т. е. не зависит от температуры. В таком случае интегрирование уравнения (2.10) в пределах от T_1 до T_2 приводит к следующему выражению:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.11)$$

В общем виде с учетом всех сделанных допущений путем интегрирования уравнения (2.10) получаем такую зависимость $p = f(T)$:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT} + C. \quad (2.12)$$

Этой зависимости можно придать несколько иной вид:

$$\lg p = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{2,303RT} + \frac{C}{2,303} = \frac{A}{T} + B. \quad (2.13)$$

Таким образом, зависимость давления насыщенного пара от температуры в ограниченном интервале температур в соответствии с уравнением (2.12) графически может быть представлена прямой линией в координатах $\ln p - \frac{1}{T}$. В этом случае тангенс наклона прямой равен $\Delta_{\text{исп}}H / R$ (рис. 2.3). Более подробно это рассмотрено в учебном пособии [3].

Еще раз отметим, что уравнения (2.12) и (2.13) не охватывают зависимости давления насыщенного пара от температуры в широком интервале температур. Основная причина этого – зависимость $\Delta_{\text{исп}}H$ от температуры. В современной справочной литературе зависимость $\lg p = f(T)$ представляется в виде полиномов:

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D.$$

Для многих систем коэффициент C не принимается во внимание. Методы приближенных расчетов давления насыщенного пара неоргани-

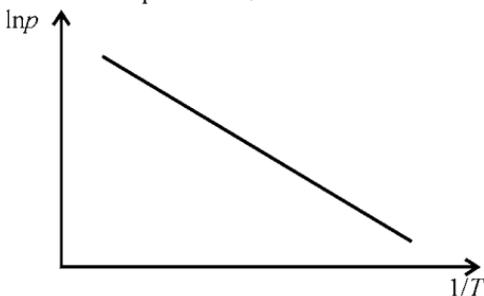


Рис. 2.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

ческих веществ в широком интервале температур подробно рассмотрены в справочном руководстве [4].

2.2. Критическое состояние вещества

Нагревание жидкости, находящейся в равновесии с паром, при определенных условиях, накладываемых на температуру, давление и объем системы, может привести к внезапному исчезновению границы между жидкой и парообразной (газообразной) фазами. Различие в свойствах сосуществующих фаз исчезает. На существование такой температуры, при которой различие между паром и жидкостью исчезает, было указано Д. И. Менделеевым в 1860 г. [5]. *Состояние вещества, возникающее при исчезновении различия между фазами, находящимися в равновесии, например, между жидкостью и ее паром называют критическим состоянием.* В этой точке кривая сосуществования жидкости и пара на фазовой диаграмме вещества обрывается. Параметры системы в критическом состоянии (в критической точке) называют критическими: $T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$. При превышении этих параметров сосуществование жидкой и парообразной фаз невозможно и система превращается в однофазную.

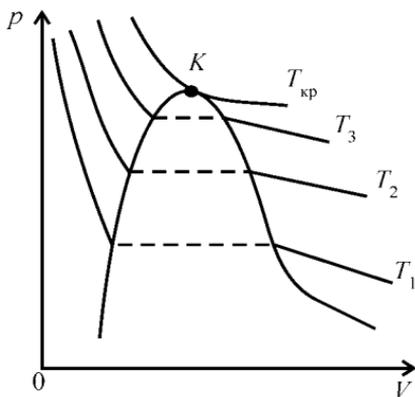


Рис. 2.4. Изотермы реального газа, K — критическая точка

Типичные изотермы реального газа схематически представлены на рис. 2.4. Кривая, на которой расположены сосуществующие фазы жидкости и пара, носит название кривой сосуществования фаз или бинаодала. Пунктирные линии, соединяющие сосуществующие фазы, — конноды. Изотерма, проходящая через критическую точку (критическая изотерма), имеет в ней точку перегиба. Ее координаты выражаются уравнениями:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0. \quad (2.15)$$

Важно отметить, что в критическом состоянии поверхностное (межфазное) натяжение (на границе раздела фаз) равно нулю. Поэтому вблизи этого состояния могут наблюдаться большие флуктуации плотности, образование стабильных высокодисперсных структур – аэрозолей, пен, эмульсий.

Критический объем обычно определяют с помощью так называемого «правила прямолинейного диаметра»: если для каждой температуры ниже критической вычислить полусумму плотностей $\rho^{\text{ж}}$ и $\rho^{\text{п}}$ и построить график $1/2(\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{п}}) = f(T)$, то получится прямая, продолжение которой до $T = T_{\text{кр}}$ дает значение $T_{\text{кр}}$ (рис. 2.5).

Методы приближенной оценки критических параметров для индивидуальных веществ различных классов подробно рассмотрены в справочнике [4].

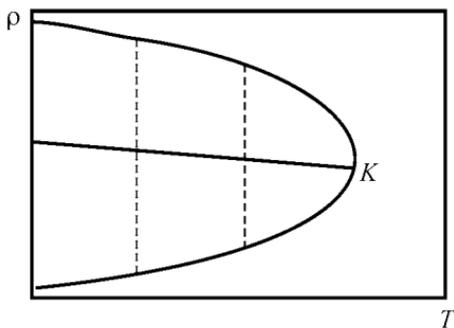


Рис. 2.5. Плотности кипящей жидкости и насыщенного пара, K – критическая точка

2.3. Полиморфные превращения в твердых фазах

Широко распространены случаи, когда вещество в твердом состоянии претерпевает полиморфное превращение – переходит из одной кристаллической модификации в другую. Каждая из модификаций должна рассматриваться как самостоятельная фаза. Это существенно осложняет вид фазовой диаграммы. Так, если в однокомпонентной системе наблюдаются две модификации (I и II) в твердом состоянии, то на диаграмме состояния могут фиксироваться следующие линии моновариантных равновесий твердая фаза I–твердая фаза II, твердая фаза I–жидкость, твердая фаза II–жидкость, твердая фаза I–пар, твердая фаза II–пар, жидкость–пар. На диаграмме состояния будут следующие тройные точки: твердая фаза I–твердая фаза II–пар, твердая фаза I–жидкость–пар, твердая фаза II–жидкость–пар, твердая фаза I–твердая фаза II–жидкость. Все эти линии и точки будут находиться в устойчивых областях диаграммы.

Обычно различают два типа полиморфизма:

– *Полиморфное превращение, когда данная кристаллическая модификация при повышении температуры переходит в другую модификацию, а при снижении температуры возвращается в первоначальную форму, называется энантиотропным превращением.* При этом температура взаимного перехода кристаллических модификаций располагается ниже их температур плавления.

– *Полиморфное превращение, когда самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход неосуществим, называется монотропным превращением.* При этом температура взаимного перехода полиморфных модификаций лежит выше температуры их плавления.

Преимущественно распространены энантиотропные превращения.

Их примеры:

Вещество	Полиморфные разновидности	$T^{ф.п.}, ^\circ\text{C}$	$T^{пл}, ^\circ\text{C}$
Нитрат калия	Ромбическая \rightleftharpoons ромбоэдрическая	128,0	335
Нитрат серебра	То же	159,6	211

Сера	Ромбическая \rightleftharpoons моноклинная	95,5	120
Олово	Белое \rightleftharpoons серое	132,4	232

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния серы (рис. 2.6). Если ромбическую серу (S_p) нагревать, то выше $95,5^\circ\text{C}$ она будет превращаться в моноклинную серу (S_m), при $95,5^\circ\text{C}$ обе формы будут находиться в равновесии. Сера может находиться в четырех фазах: парообразной, жидкой и двух кристаллических, границы существования которых видны из рис. 2.6. Четыре области: S_p , S_m , $S_ж$ и S_n отвечают устойчивому (стабильному) существованию этих фаз.

На диаграмме состояния (рис. 2.6) имеется три тройных точки. В точке A при $95,5^\circ\text{C}$ в равновесии находятся три фазы: сера ромбическая, сера моноклинная и сера в парообразном состоянии. В соответствии с правилом фаз для однокомпонентной системы число степеней свободы в точке A равно нулю – система невариантная. В точке C в равновесии находятся при 120°C твердая моноклинная сера, сера в жидком состоянии и сера в парообразном состоянии. Система также невариантная.

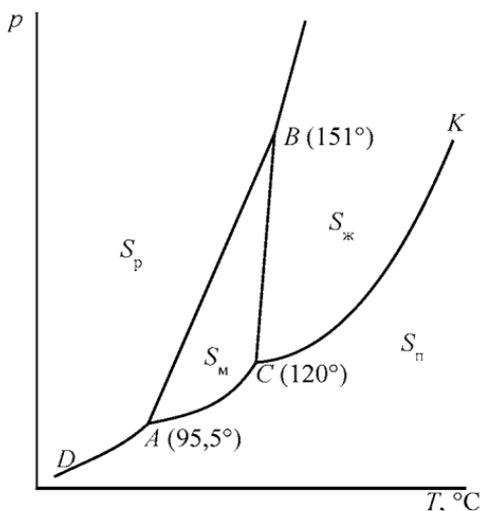


Рис. 2.6. Диаграмма состояния серы

В точке B в равновесии с двумя кристаллическими модификациями S_p и S_m находится жидкая сера. Система невариантная. В рамках данного учебного пособия неустойчивые метастабильные системы с участием переохлажденной жидкой фазы и перегретого пара мы не рассматриваем.

На рис. 2.6. кривая AB показывает, как изменяется температура фазового перехода $S_p \rightleftharpoons S_m$ с изменением давления. Кривая CB характеризует изменение температуры плавления моноклинной серы при изменении давления, наклон кривой мы ранее обсуждали при рассмотрении уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Кривая DA описывает равновесие в двухфазной системе, образованной серой ромбической и серой парообразной. Кривая AC соответствует равновесию моноклинной серы с паровой фазой. Кривая CK характеризует равновесие между жидкой и парообразной серой.

Примером вещества, для которого характерно монотропное превращение может служить бензофенон (дифенилкетон) $(C_6H_5)_2CO$ [6].

2.4. Фазовые переходы первого и второго рода

Все фазовые превращения, которые мы рассматривали в этой главе для индивидуального вещества – плавление, испарение, сублимация, переход из одной кристаллической модификации в другую относятся к числу фазовых переходов первого рода, описываются уравнением Клапейрона–Клаузиуса. При этих переходах, как уже обсуждалось для однокомпонентных систем, энергия Гиббса, отнесенная к единице массы (молю) одной фазы (G^I) при температуре фазового перехода равна молярной энергии Гиббса сосуществующей фазы (G^{II}):

$$G^I = G^{II}, \Delta G = G^{II} - G^I = 0.$$

Каждая из фаз может быть описана зависимостью: $G^I = f(p, T)$ и $G^{II} = f(p, T)$. Графически это означает, что в координатах G – p – T фазы I и II характеризуются каждой своей поверхностью энергии Гиббса. При равновесии эти поверхности пересекаются одна с другой. Зависимость энергии Гиббса от давления и температуры рассмотрена в предыдущей главе (рис. 1.1).

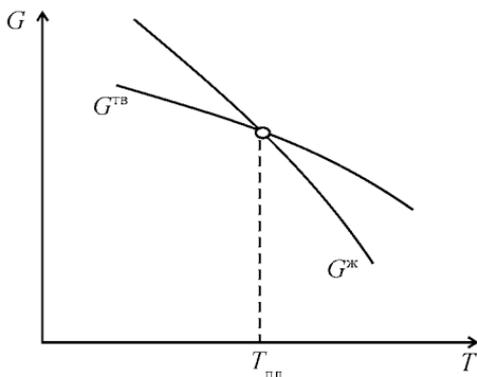


Рис. 2.7. Относительное расположение кривых $G = f(T)$ твердой и жидкой фаз для однокомпонентной системы при постоянном давлении

Для однокомпонентной системы анализ зависимостей энергии Гиббса сосуществующих фаз от температуры при постоянном давлении дает отчетливое представление о температуре фазового перехода и иллюстрирует равенство молярных энергий Гиббса этих фаз при равновесии. На рис. 2.7 представлены зависимости энергии Гиббса жидкой $G^{\text{Ж}}$ и твердой $G^{\text{ТВ}}$ фаз от температуры. В точке пересечения кривых, соответствующей температуре плавления, $G^{\text{Ж}} = G^{\text{ТВ}}$. Ниже $T_{\text{пл}}$ устойчива твердая фаза $G^{\text{ТВ}} < G^{\text{Ж}}$, выше $T_{\text{пл}}$ устойчива жидкая фаза $G^{\text{Ж}} < G^{\text{ТВ}}$.

Как видно из рассмотренных зависимостей и уравнений (2.4)–(2.6), при фазовых переходах функция Гиббса изменяется непрерывно, а ее первые производные по температуре и давлению – энтропия и объем изменяются скачкообразно. Согласно терминологии, предложенной П. С. Эренфестом (1880–1933), порядок фазового превращения определяется порядком тех производных энергии Гиббса, которые испытывают в точке перехода конечное изменение. При фазовых переходах первого рода скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса – энтропия и объем.

При фазовых переходах второго рода скачков в изменении энтропии и объема не наблюдается, но скачкообразно изменяются вторые произво-

дные от энергии Гиббса – теплоемкость (C_p), изобарный коэффициент расширения (α), изотермическая сжимаемость (β):

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Итак, для фазовых переходов первого рода:

$$G^I = G^{II}, \quad \Delta G = G^{II} - G^I = 0,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \Delta S = S^{II} - S^I,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \Delta V = V^{II} - V^I.$$

Для фазовых переходов второго рода:

$$G^I = G^{II}, \quad \Delta G = G^{II} - G^I = 0,$$

$$S^I = S^{II}, \quad \Delta S = S^{II} - S^I = 0,$$

$$V^I = V^{II}, \quad \Delta V = V^{II} - V^I = 0,$$

$$\Delta C_p = C_p^{II} - C_p^I, \quad \Delta \alpha = \alpha^{II} - \alpha^I, \quad \Delta \beta = \beta^{II} - \beta^I.$$

В качестве примера вещества, для которого характерны фазовые переходы второго рода, обычно приводят гелий, который может существовать в двух модификациях. Относительно подробно фазовые переходы второго рода изложены в учебнике Н. В. Карякина [6].

Фазовые переходы как первого, так и второго рода наблюдаются в жидких кристаллах.

2.5. Жидкокристаллическое состояние вещества

Жидкие кристаллы (современные синонимы: мезофазы, мезоморфное состояние вещества, анизотропная жидкость) представляют собой ве-

щества в состоянии, которое является промежуточным между твердым кристаллическим и изотропным жидким. Жидкие кристаллы, сохраняя основные свойства жидкости (например, текучесть), обладают одновременно характерной особенностью твердых кристаллов – анизотропией свойств. Обычно различают три вида мезофаз: термотропные, лиотропные и индуцированные жидкие кристаллы. Термотропные жидкие кристаллы образуются при нагревании твердых кристаллов или при охлаждении изотропной жидкости и существуют только в определенном интервале температур. Иными словами, их существование связано с температурными изменениями. Лиотропные жидкие кристаллы (лиомезофазы) возникают при изменении концентрации способного к образованию жидких кристаллов вещества в водных или неводных растворах. Их существование при определенной температуре связано с концентрационными изменениями. Третий тип мезофаз, редко наблюдаемый и мало изученный, – индуцированные жидкие кристаллы. В этом случае жидкокристаллическое состояние образуется при различных внешних воздействиях, является откликом на эти воздействия. Оно исчезает при прекращении этого воздействия. К числу таких внешних воздействий может относиться магнитное поле.

Если термотропные фазы возникают как при плавлении твердых кристаллов, так и при охлаждении изотропной жидкости, то такие фазы называют энантиотропными. Если жидкокристаллическое состояние наступает только при охлаждении жидкости, такие мезофазы называют монотропными. Случаи, когда жидкокристаллическое состояние наступает только при нагревании и не может быть получено при охлаждении, наблюдаются крайне редко.

Популярное изложение открытия жидкокристаллического состояния содержится в работах [11, 12]. Исследования в этой области в Санкт-Петербургском политехническом институте в начале XX века рассмотрены в работе [13]. Раздел «Жидкие кристаллы» включен в учебник по физической химии Р. Р. Салема [14].

Впервые с существованием жидких кристаллов столкнулся австрийский ученый Ф. Рейнитцер (1857–1927) при изучении производных

холестерина в конце восьмидесятых годов XIX века. В частности, он наблюдал, что холестерилбензоат при 145,5 °С плавится в мутный и не вполне жидкий расплав, который при 178,5 °С становится совершенно прозрачным. Аналогичное явление было зафиксировано и при охлаждении в том же интервале температур.

С просьбой помочь в объяснении наблюдаемых явлений Ф. Рейнитцер обратился к известному немецкому физику того времени О. Леману (1855–1922). О. Леман активно включился в исследования, которые уже в 1904 г. обобщил в монографии «Жидкие кристаллы». Качественно он выделил два вида жидких кристаллов: «текучие», которые имели эллиптическую или цилиндрическую форму, и «капельно-жидкие», имеющие форму шара. Оба типа жидких кристаллов обладали важнейшим свойством – анизотропностью.

К настоящему времени известно несколько тысяч органических соединений, образующих жидкие кристаллы. Для этих соединений наиболее характерно наличие в своем строении двух-трех бензольных колец или других фрагментов в виде циклов. В задачу данного пособия входит изложение только самых общих понятий о жидких кристаллах – промежуточном состоянии вещества между кристаллами, обладающими определенной структурой, и изотропными жидкостями. При классификации жидких кристаллов важными факторами являются вектор, указывающий направление, вдоль которого в среднем ориентируются молекулярные оси жидких кристаллов, и изменение плотности вдоль координатных осей.

Первоначально предполагалось, что главная особенность строения жидких кристаллов – упорядоченное расположение вытянутых молекул, при котором их длинные оси преимущественно ориентированы в одном направлении. По мере накопления числа веществ, проявляющих жидкокристаллические свойства, выяснилось, что их структурные особенности более разнообразны. Большая заслуга в систематизации жидких кристаллов принадлежит французскому кристаллографу Ж. Фриделю (1865–1933). Работа, обобщающая пятнадцатилетние исследования Фриделя и группы его сотрудников, была опубликована в 1922 г. Пре-

жде всего, будучи кристаллографом, он обратил внимание, что жидкие кристаллы не являются кристаллическими веществами в обычном понимании этого слова. Фридель писал: «Называя их кристаллами или употребляя по отношению к ним термин «кристаллический», мы абсолютно не отражаем их свойств совершенно отличных от свойств веществ, которые принято обозначать этим термином» [7]. Он предложил заменить термин «жидкий кристалл» термином «мезоморфная фаза», «мезофаза» (от греч. *mésos* – средний, промежуточный). Мезоморфные термотропные вещества можно разделить на ряд групп.

Смектические мезоморфные фазы (от греч. *σμύμα* – мыло) имеют характерную слоистую структуру. Слои могут перемещаться относительно друг друга. Смектические фазы в свою очередь подразделяются на ряд типов. Если молекулы слоя направлены перпендикулярно к плоскости слоя (рис. 2.8.а), то эти кристаллы относят к типу А, если молекулы слоя образуют некоторый угол по отношению к смектической плоскости, то мезофазы относят к типу С (рис. 2.8.б). Толщина смектического слоя определяется длиной молекул. Плотность по нормали к поверхности слоя может сильно меняться, в плоскости ХУ она остается постоянной. Существуют и другие типы смектических мезоморфных фаз. Обобщенный образ такой структуры – «кристаллическая стопка жидких плоскостей».

Другой тип жидких кристаллов – нематические (от греч. *νήμα* – нить) мезоморфные фазы. Они характеризуются хаотическим распределением

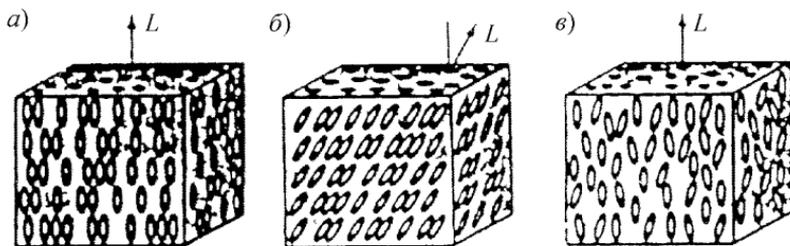


Рис. 2.8. Структура смектической А (а), смектической С (б) и нематической (в) мезофаз (схема)

центров тяжести молекул, их вязкость и текучесть сравнимы с таковыми обычных жидкостей (рис. 2.8.6). В поляризационном микроскопе нематические жидкие кристаллы видны как тонкие нити.

Третий тип – холестерические жидкие кристаллы образуются в основном молекулами холестерина и его производных. Кристаллы этого типа близки к нематическим, но их оси в пространстве образуют спирали. Холестерики обычно ярко окрашены, малейшие изменения температуры ведут к изменению шага спирали и окраски.

Если термотропные мезофазы представляют собой индивидуальные вещества, то лиотропные мезофазы могут существовать только в среде растворителя. Структурными единицами в этом случае являются не одинаковые молекулы, а мицеллы – сложные ассоциаты. Степень ориентации молекулярных ассоциатов оценивается с помощью параметра порядка. При идеальной параллельной ориентации он равен единице, при полностью беспорядочной ориентации изотропный раствор параметр порядка равен нулю. Таким образом, параметр порядка (s) может лежать в пределах $0 \leq s \leq 1$, величина его в этих пределах зависит от температуры, концентрации, геометрических размеров ассоциатов, степени их взаимодействия между собой.

Особую группу мезофаз составляют жидкокристаллические полимеры [15, 16]. Они представляют собой высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, концентрации в растворе, давлении) переходить в жидкокристаллическое состояние. Характерная особенность полимерной мезофазы – наличие ориентационного порядка в расположении макромолекул.

Для жидких полимеров основная классификация та же, что и для других жидких кристаллов. Если полимеры переходят в жидкокристаллическое состояние в результате термического воздействия (нагревания или охлаждения), их называют термотропными жидкокристаллическими полимерами. Если жидкокристаллическая фаза образуется при растворении полимеров в каких-либо растворителях – лиотропными жидкокристаллическими полимерами. Термотропные жидкокристаллические полимеры обычно получают путем включения

молекул низкомолекулярных жидких кристаллов или фрагментов этих молекул в состав основной цепи макромолекул или в боковые цепи разветвленных макромолекул. Лиотропные жидкокристаллические фазы образуются при растворении жесткоцепных полимеров в высокополярных растворителях.

Подобно низкомолекулярным термотропным и лиотропным жидким кристаллам, жидкокристаллические полимеры образуют в основном те же группы мезофаз: смектические, нематические и холестерические, однако структура жидкокристаллической фазы отличается большей сложностью.

Взаимосвязь между жидкокристаллическим и стеклообразным состояниями подробно анализируется в работе [17].

Несколько десятков лет жидкие кристаллы оставались довольно экзотическими объектами научных исследований относительно небольшого числа физиков и химиков. Положение существенно изменилось в 1963 г., через 75 лет после открытия жидких кристаллов (1888 г.), когда в США был запатентован метод регистрации ИК- и СВЧ-излучений с помощью тонких пленок жидкого кристалла, который изменял цвет с нагреванием. С этого времени началось широкое и разнообразное применение жидких кристаллов, основанное на том, что тонкий слой жидкого кристалла помещается в соответствующую плоскую ячейку с прозрачными электродами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морачевский А. Г.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений : справ. изд. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – СПб. : Химия, 1996. – 312 с.

2. *Глазов В. М.* Фазовые диаграммы простых веществ / В. М. Глазов, В. Б. Лазарев, В. В. Жаров. – М. : Наука, 1980. – 276 с.

3. *Морачевский А. Г.* Прикладная химическая термодинамика : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 254 с.

4. *Морачевский А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии : справ. изд. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Металлургия, 1993. – 304 с.

5. *Карапетьяну М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьяну. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 584 с.
6. *Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики: учеб. пособие / Н. В. Карякин. – М. : Изд. центр «Академия», 2003. – 463 с.
7. *Морачевский А. Г.* Физико-химические свойства жидких металлов и сплавов : учеб. пособие / А. Г. Морачевский. – Л. : Изд-во ЛПИ, 1986. – 80 с.
8. *Морачевский А. Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем : учеб. пособие / А. Г. Морачевский. – М. : Металлургия, 1987. – 240 с.
9. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.
10. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э. А. Пастухов [и др.]. – Екатеринбург : УрО РАН, 2003. – 353 с.
11. *Сонин А. С.* Дорога длиною в век. Из истории открытия и исследования жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1988. – 224 с.
12. *Сонин А. С.* Жидкие кристаллы. Что же это такое? (К 100-летию открытия) / А. С. Сонин // Ж. структурной химии. – 1991. – Т. 32, № 1, С. 137–155.
13. *Морачевский А. Г.* Химия и химики в Политехническом институте. Санкт-Петербург-Петроград-Ленинград. 1902-1930 гг. / А. Г. Морачевский; под общ. ред. акад. Ю. С. Васильева. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 288 с.
14. *Салем Р. Р.* Физическая химия. Термодинамика / Р. Р. Салем. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 352 с.
15. Жидкокристаллические полимеры / под ред. акад. Н. А. Платэ. – М. : Химия, 1988. – 416 с.
16. *Шибаяев В. П.* Жидкокристаллические полимеры / В. П. Шибаяев // Соросовский образоват. журн. – 1997. – № 6, С. 40–48.
17. *Щербаков В. А.* Взаимосвязи между жидкокристаллическим и стеклообразным состояниями / В. А. Щербаков, Е. А. Порай-Кошиц // Физика и химия стекла. – 1996. – Т. 22, № 4, С. 384–406.

3. РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Равновесие в конденсированных системах с участием твердой фазы

В общем случае энергия Гиббса, основная термодинамическая функция используемая при анализе фазовых равновесий, зависит от температуры, давления и состава, который обычно выражается в молярных долях: $G = f(T, p, x)$. Однако, положение кривых равновесия в конденсированных системах, содержащих только твердые и жидкие фазы, очень мало зависит от давления. Давление мало влияет на температуру фазовых переходов. Поэтому преимущественно двухкомпонентные конденсированные системы рассматривают при определенном давлении: $p = 1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Это позволяет представлять фазовые диаграммы в координатах температура – состав. В этом случае для двухкомпонентных систем ($k = 2$) правило фаз принимает вид:

$$s = 3 - f. \quad (3.1)$$

В основе термодинамического анализа гетерогенных равновесий двухкомпонентных систем, в равной степени и систем с бóльшим числом компонентов, лежит фундаментальное положение о равенстве химических потенциалов компонента в сосуществующих фазах. В соответствии с рекомендациями А. А. Жуховицкого и Л. А. Шварцмана [1] рассмотрим основные типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем.

3.1.1. Компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии и практически не взаимодействуют в твердом состоянии

Это простейший и очень распространенный тип систем, образуемых металлами, солями, оксидами, органическими соединениями и т. п. Типичная диаграмма плавкости приведена на рис. 3.1. На нем: T_1 и T_2 температуры плавления чистых компонентов ($T_A^{\text{пл}}$ и $T_B^{\text{пл}}$), кривые

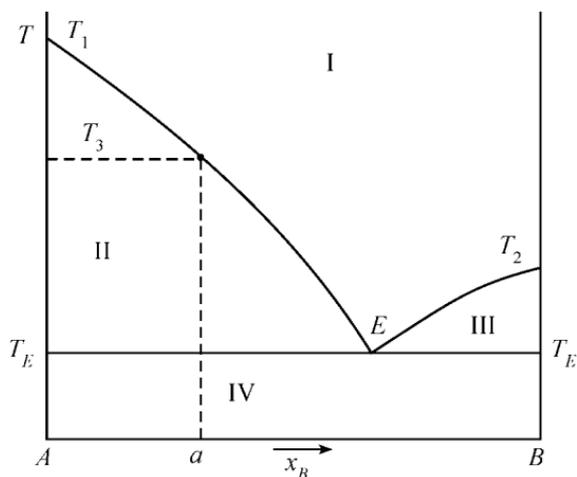


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой

T_1-E и T_2-E – линии первичной кристаллизации (линии ликвидуса). В области I находится жидкий расплав компонентов A и B , система имеет одну фазу и две степени свободы. На линиях T_1E и T_2E – равновесия расплава и кристаллизующейся твердой фазы. В данном простейшем случае по линии T_1-E кристаллизуется чистый компонент A , по линии T_2-E чистый компонент B . Так при температуре T_3 , например, мы имеем систему в которой твердая фаза – чистый компонент A – находится в равновесии с расплавом, соответствующим составу в точке a . Обе линии T_1E и T_2E отвечают моновариантным равновесиям (число фаз $f=2$). В области II находятся в равновесии две фазы – твердый компонент и расплав переменного состава, в области III аналогично находятся твердый компонент B и расплав. Линия T_E , изотерма, называемая линией солидуса. Ниже этой температуры находится механическая смесь твердых кристаллов компонентов A и B . Особый интерес представляет точка E , отвечающая температуре и составу, при которых одновременно кристаллизуются оба компонента. В этой точке в равновесии находятся жидкая

и две твердых фазы, в соответствии с уравнением (3.1) система является нонвариантной ($s = 0$). Однако не следует забывать, что, исключив из числа независимых переменных давление, мы условно понизили число степеней свободы на единицу, перешли для правила фаз к уравнению

$$s = k + 1 - f.$$

Состав, отвечающий точке E , носит название *эвтектического* (*эвтектики*). Понятие это заслуживает более подробного обсуждения. Сделаем небольшое отступление. Широкое применение термина «эвтектика» началось в 1884 г. после работ английского ученого Ф. Гетри. Профессор общей химии Ленинградского политехнического института и известный историк химии Б. Н. Меншуткин (1874–1938) отметил в 1934 г. эту дату интересной статьей «Пятидесятилетие эвтектики» [2]. Однако сам термин был известен еще древнегреческому философу и естествоиспытателю Аристотелю (384–322 гг. до нашей эры). Легкоплавкие металлические композиции, например, сплавы свинца с оловом применялись для пайки свинцовых водопроводных труб еще в Древнем Риме. Само слово «эвтектика» имеет греческое происхождение (от греческого *eutēktos* – легкоплавящийся). Постоянная температура, при которой плавилась сплавы эвтектического состава, была названа эвтектической температурой (эвтектической точкой). Большое число исследований посвящено изучению природы эвтектических смесей. Первоначально пытались отождествить эвтектические смеси с химическими соединениями, выразить их состав в виде химических формул. В значительной степени благодаря работам представителей научной школы академика Н. С. Курнакова (1860–1941) установилось представление об эвтектике как механической смеси. Важную роль сыграло экспериментальное исследование Н. А. Пушина и И. В. Гребенщикова, показавших, что на положение эвтектической точки оказывает влияние давление. Поскольку состав химических соединений не зависит от давления, эта работа убедительно показала, что эвтектические смеси соединениями не являются. В середине XX века новые взгляды на природу эвтектик высказал академик А. А. Бочвар [3], большая роль в них отводится контакту разнородных фаз в процессе

кристаллизации. Некоторые новые подходы к механизму образования эвтектик рассмотрены в работе «125 лет понятию «эвтектика». Развитие представлений о природе эвтектики и ее современное состояние» [4].

Рассмотрим термодинамическое описание кривых ликвидуса. Общее уравнение для линии первичной кристаллизации компонента A :

$$\mu_A^{\text{ж}}(x_A, T) = \mu_A^{\text{ТВ}}(x_A = 1, T), \quad (3.2)$$

причем температура T лежит в интервале $T_E < T < T_A^{\text{пл}}$.

Если принять, что жидкая фаза представляет собой идеальный раствор и кристаллизуется чистый компонент A , то уравнение (3.2) примет вид:

$$\mu_A^{\circ, \text{ж}} + RT \ln x_A = \mu_A^{\circ, \text{ТВ}}. \quad (3.3)$$

Разность $\mu_A^{\circ, \text{ж}} - \mu_A^{\circ, \text{ТВ}}$ представляет собой изменение химического потенциала моля чистого компонента A при переходе его из твердого состояния в жидкое:

$$\mu_A^{\circ, \text{ж}} - \mu_A^{\circ, \text{ТВ}} = \Delta_{\text{пл}} \mu_A^{\circ} = \Delta_{\text{пл}} G_A = \Delta_{\text{пл}} H_A - T \Delta_{\text{пл}} S_A. \quad (3.4)$$

В этом выражении $\Delta_{\text{пл}} H_A$ – энтальпия плавления чистого компонента A , $\Delta_{\text{пл}} S_A$ – изменение энтропии при плавлении в расчете на один моль.

Величина $\Delta_{\text{пл}} \mu_A^{\circ}$ равна нулю при $T = T_A^{\text{пл}}$ и имеет конечное значение при температуре ниже точки плавления ($T < T_A^{\text{пл}}$). Как известно,

$$\Delta_{\text{пл}} S_A = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{T_A^{\text{пл}}}.$$

Для простоты примем, что $\Delta_{\text{пл}} H_A$ в интервале температур от T до $T_A^{\text{пл}}$ сохраняет постоянное значение. Тогда:

$$\mu_A^{\circ, \text{ТВ}} + \Delta_{\text{пл}} H_A - T \left(\frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{T_A^{\text{пл}}} \right) + RT \ln x_A = \mu_A^{\circ, \text{ж}}.$$

Отсюда

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A (T - T_A^{\text{пл}})}{RTT_A^{\text{пл}}}. \quad (3.5)$$

Для линии первичной кристаллизации компонента B уравнение записывается в аналогичном виде:

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B (T - T_B^{\text{пл}})}{RTT_B^{\text{пл}}}. \quad (3.6)$$

Уравнения вида (3.5) и (3.6) часто называют уравнениями Шредера или Ле Шателье–Шредера. И. Ф. Шредер (1858–1918), русский физико-химик, профессор Санкт-Петербургского-Петроградского горного института, Анри Луи Ле Шателье (1850–1936), выдающийся французский физико-химик, профессор ряда высших учебных заведений в Париже. Для практических расчетов удобна их запись в следующей форме:

$$\lg x_A = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303RT_A^{\text{пл}}} - \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303RT}, \quad (3.7)$$

$$\lg x_B = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303RT_B^{\text{пл}}} - \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303RT}. \quad (3.8)$$

Или

$$\lg x_A = A_1 - \frac{A_2}{T}, \quad \lg x_B = B_1 - \frac{B_2}{T},$$

где

$$A_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303RT_A^{\text{пл}}}; \quad A_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303R}; \quad B_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303RT_B^{\text{пл}}}; \quad B_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303R}.$$

Угловой коэффициент прямой в координатах $\lg x_i - \frac{1}{T}$ позволяет получить сведения об энтальпии плавления соответствующего компонента ($i = A, B$). Из (3.5) и (3.6) можно получить выражения для температуры, лежащей на кривой первичной кристаллизации (кривой ликвидуса) каждого из компонентов. Например, для компонента A :

$$T = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A \cdot T_A^{\text{пл}}}{\Delta_{\text{пл}} H_A - RT_A^{\text{пл}} \cdot \ln x_A}. \quad (3.9)$$

Взяв первую производную от температуры по составу, можно заключить, что температура первичной кристаллизации компонента повышается с ростом его содержания в смеси. Анализ второй производной от температуры по составу показывает, что в зависимости от термодинамических характеристик компонента кривая его первичной кристаллизации может иметь различную форму – она может быть обращена к оси абсцисс выпуклостью или вогнутостью, при определенных условиях иметь точку перегиба. Математическая сторона анализа первой и второй производных от температуры по составу подробно рассмотрена в работе [5].

Как выше отмечалось, в ходе преобразований не учитывалась зависимость энтальпии плавления компонентов A и B от температуры. Эта зависимость имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{пл}} H_A}{\partial T} \right)_p = C_{p,A}^{\text{ж}} - C_{p,A}^{\text{тв}},$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{пл}} H_B}{\partial T} \right)_p = C_{p,B}^{\text{ж}} - C_{p,B}^{\text{тв}}.$$

С учетом этих выражений уравнения (3.5) и (3.6) приобретают более сложный вид. Так, например, уравнение (3.5) записывается так:

$$\frac{1}{\ln x_A} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A (T_A^{\text{пл}} - T)}{RTT_A^{\text{пл}}} - \frac{C_{p,A}^{\text{ж}} - C_{p,A}^{\text{тв}}}{R} \cdot \frac{T_A^{\text{пл}} - T}{T} + \frac{C_{p,A}^{\text{ж}} - C_{p,A}^{\text{тв}}}{R} \cdot \ln \frac{T_A^{\text{пл}}}{T}.$$

Аналогичным образом выглядит зависимость и для компонента B . В работе [5] на примере большой группы металлов из различных групп Периодической системы Д. И. Менделеева было показано, что отношение $C_p^{\text{ж}}/C_p^{\text{тв}}$ лежит в интервале от 0,90 до 1,1, т. е. изменяется не сильно.

Пересечение кривых $\lg x_A = f(T)$ и $\lg x_B = f(T)$, описываемых уравнениями (3.7) и (3.8), позволяет определить положение эвтектической

точки. Поясним это на конкретном примере. Жидкие сплавы кадмия с висмутом имеют относительно небольшие отклонения от идеального поведения (рис. 3.2), система близка к идеальной.

У кадмия $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{Cd}} = 6,19 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_{\text{Cd}}^{\text{пл}} = 594,26 \text{ К}$; у висмута $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{Bi}} = 11,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_{\text{Bi}}^{\text{пл}} = 544,59 \text{ К}$. В соответствии с уравнениями (3.7) и (3.8) получаем

$$\lg x_{\text{Cd}} = 0,544 - \frac{323,3}{T}, \quad \lg x_{\text{Bi}} = 1,084 - \frac{590,2}{T}.$$

Решение этих уравнений для ряда температур приводит к следующим результатам:

$T, \text{ К}$	550	500	450	400	350	300
x_{Cd}	0,904	0,790	0,669	0,544	0,417	0,293
x_{Bi}	—	0,801	0,592	0,406	0,250	0,131

Графическое построение (рис. 3.3) позволяет заключить, что температура эвтектики составляет 410 К при $x_{\text{Bi}} = 0,45$. В справочной литературе указываются температура эвтектики 417 К и содержание висмута в ней (x_{Bi}) 0,454.

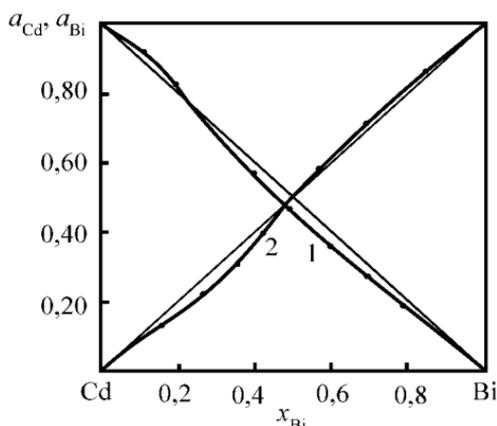


Рис. 3.2. Изотермы активности кадмия (1) и висмута (2) в жидких сплавах системы кадмий – висмут (773 К)

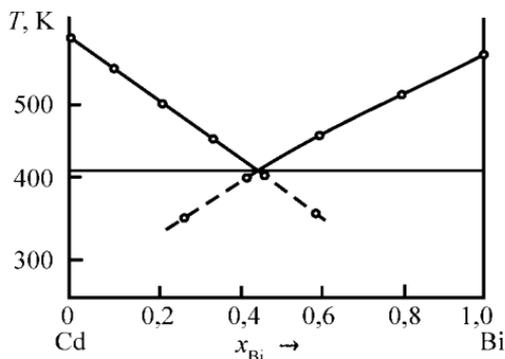


Рис. 3.3. Расчет эвтектических состава и температуры для системы кадмий – висмут

Иной подход, требующий бóльших исходных данных, к расчету фазовой диаграммы системы кадмий–висмут приводится в учебном пособии [6]. Авторы исходят из того, что считают жидкую фазу «квази-регулярным раствором (расплавом)». Образование расплава из чистых твердых компонентов рассматривается как последовательность двух процессов – плавление компонентов и их смешение с образованием расплава. Энергия Гиббса плавления чистых компонентов рассчитывается по уравнениям вида (3.4), зависимость энтальпии плавления от температуры во внимание не принимается. Энергия Гиббса для процесса смешения $\Delta_{\text{mix}}G$ оценивается обычным способом:

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Delta G^{\text{изб}}. \quad (3.10)$$

В уравнении (3.10) первое слагаемое правой части соответствует изменению энергии Гиббса при образовании идеального раствора соответствующего состава, второе слагаемое – интегральная молярная избыточная энергия Гиббса. Суммирование указанных двух стадий процесса приводит к выражению для энергии Гиббса образования расплава заданного состава из чистых твердых компонентов A и B при выбранной нами расчетной температуре, которая должна быть ниже температуры плавления хотя бы одного из компонентов:

$$\Delta_{\max} G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A \Delta_{\text{пл}} H_A \left(1 - \frac{T}{T_A^{\text{пл}}}\right) + x_B \Delta_{\text{пл}} H_B \left(1 - \frac{T}{T_B^{\text{пл}}}\right) + \Delta G^{\text{изб}}. \quad (3.11)$$

Еще раз отметим, что в заключительном уравнении (3.11) первое слагаемое в правой части уравнения соответствует образованию идеального жидкого раствора из чистых компонентов в том же агрегатном состоянии, второе и третье слагаемые позволяют рассчитать изменение энергии Гиббса при плавлении чистых компонентов при температурах, лежащих ниже их точек плавления, последнее слагаемое – избыточная энергия Гиббса, характеризующая взаимодействие между компонентами жидкого сплава $A-B$. Для рассматриваемой нами системы $\text{Cd}-\text{Bi}$ величины, входящие в уравнение (3.10), графически представлены на рис. 3.4. Величина избыточной энергии Гиббса отрицательна, но по абсолютному значению значительно меньше, чем $\Delta G^{\text{ид}}$.

Таким образом, расчет фазовой диаграммы для систем первого типа, в которых кристаллизуются из жидкой фазы чистые компоненты можно производить двумя путями [6]:

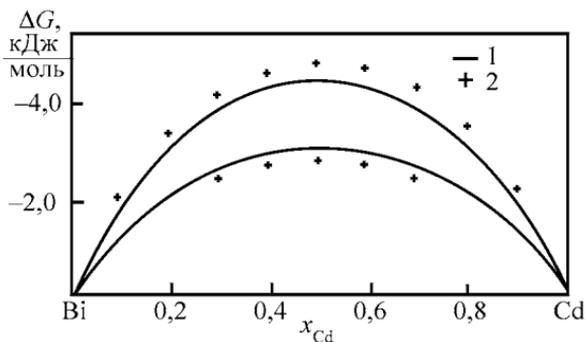


Рис. 3.4. Зависимость величины изменения энергии Гиббса от состава жидкого сплава при образовании идеального раствора (1) и жидкого сплава кадмий – висмут (2).

Нижние кривые при 500 К, верхние – при 773 К

– решая уравнение Шредера (3.7, 3.8, 3.9) при различных значениях температуры T с помощью калькулятора или стандартных пакетов (Microsoft Excel, MathCad, Matlab и т. п.). При значительных отклонениях жидкой фазы от идеального поведения этим приемом, не располагая данными об активностях компонентов или интегральной избыточной энергии Гиббса рассматриваемой системы, воспользоваться нельзя;

– с помощью программы PhDi (см.: <http://td.chem.msu.ru>). В этом случае в основе расчета лежит зависимость энергии Гиббса системы от состава и температуры в соответствии с уравнением (3.11), необходимо располагать данными в полиномиальном виде функции $\Delta G^{\text{изб}} = f(x, T)$ для жидкой фазы. Если сведений о термодинамических свойствах жидкой фазы нет, то расчет с помощью PhDi программы никаких преимуществ по сравнению с расчетом по уравнению Шредера не имеет.

3.1.2. Компоненты неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях и не образуют между собой химических (интерметаллических) соединений

Системы такого рода образуются близкими по своей химической природе компонентами и при их рассмотрении в первом приближении можно для химического потенциала использовать выражения, строго пригодные только для идеальных растворов. Типичная диаграмма состояния приведена на рис. 3.5,а. Выше верхней кривой, соединяющей точки, соответствующие температурам плавления чистых компонентов, находится жидкая фаза – гомогенный раствор компонентов A и B . Область ниже нижней кривой представляет собой твердый раствор. Область между кривыми ликвидуса (верхняя кривая) и солидуса (нижняя кривая) является гетерогенной, жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. Так при температуре T , находящейся в интервале температур плавления чистых компонентов $T_A^{\text{пл}} < T < T_B^{\text{пл}}$, в равновесии находятся жидкая фаза состава a и твердая фаза состава b .

Выше линии ликвидуса система однофазная и в соответствии с уравнением (3.1) имеет две степени свободы. На линиях ликвидуса и солидуса в равновесии находятся две фазы и число степеней свободы

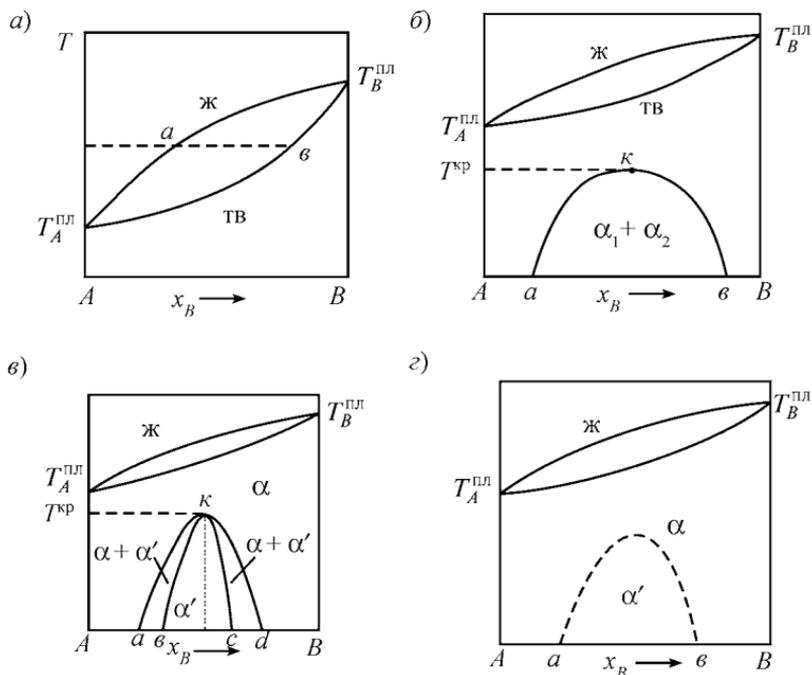


Рис. 3.5. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с образованием твердых растворов во всем интервале составов (пояснения в тексте)

уменьшается до одной. Температура плавления зависит от состава и температура затвердевания также зависит от состава. Напомним, что горизонтальный отрезок ab , соединяющий при той или иной температуре равновесные составы на кривых ликвидуса и солидуса, носит название «коннода».

В приближении идеальных растворов для рассматриваемой системы на основании уравнения (3.2) можно написать следующие выражения:

$$\mu_A^{\circ, ТВ} + RT \ln x_A^{ТВ} = \mu_A^{\circ, Ж} + RT \ln x_A^{Ж}, \quad (3.12)$$

$$\mu_B^{\circ, ТВ} + RT \ln x_B^{ТВ} = \mu_B^{\circ, Ж} + RT \ln x_B^{Ж}. \quad (3.13)$$

С помощью ранее рассмотренных преобразований получаем:

$$\lg \frac{x_A^{\text{TB}}}{x_A^{\text{Ж}}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303RT} - \frac{\Delta_{\text{пл}} H_A}{2,303RT_A^{\text{пл}}}, \quad (3.14)$$

$$\lg \frac{x_B^{\text{TB}}}{x_B^{\text{Ж}}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303RT} - \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{2,303RT_B^{\text{пл}}}. \quad (3.15)$$

Результаты расчета фазовой диаграммы системы германий–кремний с помощью уравнений (3.14) и (3.15) приведены в учебном пособии [5]. Расчетные значения температур ликвидуса и солидуса хорошо согласуются с данными, приводимыми в справочной литературе.

В некоторых руководствах в связи с рассмотрением диаграмм состояния этого типа по аналогии с диаграммами жидкость–пар, которые будут рассмотрены в разд. 3.4, приводятся так называемые *правила Гиббса–Розебума*:

Первое правило: жидкий раствор обогащен по сравнению с твердым раствором тем компонентом, прибавление которого к системе понижает температуру плавления.

Второе правило: в точках максимума или минимума на кривых диаграмм плавкости состав твердой и жидкой фаз одинаков.

Третье правило состав обеих фаз меняется в одну сторону при изобарическом изменении температуры или при изотермическом изменении давления.

Голландский физико-химик Розебум внес большой вклад в теорию гетерогенных равновесий, в термодинамическое обоснование фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Впервые обобщил экспериментальные данные о сплавах системы железо–углерод.

Отметим некоторые особенности фазовых диаграмм с образованием твердых растворов в широком интервале составов. В системах такого рода довольно часто наблюдается разрыв растворимости при низких температурах. На диаграммах состояния таких систем имеются двухфазные области $\alpha_1 + \alpha_2$, наблюдается двухфазное равновесие $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ (рис. 3.5, б). В этих системах α_1 и α_2 твердые растворы на основе компонентов *A* и *B*. Составы растворов соответствуют ветвям *ак* и *бк* *бинодальной кривой* начала расслаивания *акб*. Выше этой кривой находятся твердые растворы α , представляющие одну фазу. Область, ограниченная кривой – двухфазная.

Растворы α_1 и α_2 имеют одинаковые кристаллические решетки. Если бы этого не было, то компоненты A и B не могли бы при высоких температурах образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Растворы α_1 и α_2 отличаются только химическим составом. Точку максимума на бинадали $акб$ называют *критической точкой*. В сплаве, состав которого отвечает этой точке при температуре $T_{кр}$, растворы α_1 и α_2 становятся идентичными.

Кривая $ак$ характеризует переменную растворимость компонента B в компоненте A , а кривая $бк$ – соответственно растворимость компонента A в компоненте B при температурах ниже критической. Из диаграммы состояния (рис. 3.5, б) следует, что взаимная растворимость компонентов A и B уменьшается с понижением температуры.

Распад твердых растворов при понижении температуры в системах с бинадальными кривыми качественно обусловлен усилением взаимодействия между односортными атомами $A-A$ и $B-B$ по сравнению с взаимодействием разноразных атомов $A-B$, т. е. стремлением атомов одного сорта окружить себя атомами того же сорта.

Бинадальная кривая $акб$ всегда располагается ниже линии солидуса и не может ее пересекать.

Разрыв непрерывной растворимости компонентов A и B в твердом состоянии возможен также в результате *упорядочения* твердого раствора. Впервые превращение с изменением температуры в твердом металлическом растворе было обнаружено Н. С. Курнаковым с сотрудниками в системе золото–медь. В дальнейшем было показано, что это превращение представляет собой переход от хаотического при высоких температурах расположения атомов золота и меди по узлам кристаллической решетки к упорядоченному распределению при низких температурах. Применение для исследования твердых растворов рентгенографического анализа привело к обнаружению упорядочения сплавов во многих системах. Оказалось, что переходы беспорядок–порядок характерны не только для металлических систем, но и для систем других типов.

Сущность явления упорядочения в сплавах заключается в преимущественном расположении атомов одного сорта в определенной части узлов, правильно чередующихся в кристалле. Для бинарного сплава кри-

сталлическая решетка упорядоченного твердого раствора содержит две вложенные друг в друга подрешетки, в одной из которых полностью или хотя бы преимущественно располагаются атомы одного сорта, а в другой подрешетке – атомы другого сорта. Выше определенной критической температуры упорядочение исчезает, распределение атомов обоих сортов по всем узлам кристаллической решетки становится беспорядочным.

Упорядочение твердого раствора связано с возникновением в нем *дальнего порядка* (понятие о ближнем и дальнем порядке дается в предыдущей главе). При наличии упорядоченного распределения атомов по узлам кристаллической решетки на рентгенограммах появляются дополнительные (сверхструктурные) линии, поэтому упорядоченные твердые растворы часто называют *сверхструктурами*. На основании интенсивности сверхструктурных линий можно судить о степени упорядочения в исследуемой двойной системе [7].

Упорядочение твердого раствора при понижении температуры, переход от неупорядоченного (без дальнего порядка) к упорядоченному (с дальним порядком) состоянию следует рассматривать как фазовый переход. Упорядочение твердого раствора при понижении температуры может протекать как *фазовый переход первого рода*, а может быть *фазовым переходом второго рода*. Термодинамические характеристики фазовых переходов первого и второго рода нами рассмотрены в предыдущей главе (разд. 2.4). Если упорядочение происходит как фазовый переход первого рода, то на диаграмме состояния (рис. 3.5, *в*) имеются две кривые *акд* и *бкс* называемые кривыми равновесия неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ или начала и конца упорядочения при понижении температуры $\alpha \rightarrow \alpha'$ (в англоязычной литературе для этих кривых используют термины: кривые ордуса и дизордуса – производные от *order* – порядок и *disorder* – беспорядок). В отечественной литературе температуру перехода неупорядоченного раствора стехиометрического состава (точки *к*) в упорядоченный ($\alpha \rightarrow \alpha'$) называют точкой Курнакова.

Если упорядочение твердого раствора происходит как фазовый переход второго рода, то на диаграмме состояния (рис. 3.5, *г*) имеется только одна

кривая ab , отделяющая области существования неупорядоченного (α) и упорядоченного (α') растворов. Эта кривая изображает зависимость точки Курнакова (температуры T_K) от состава. Между ниспадающими ветвями кривой ab нельзя проводить конноды, поскольку эти ветви не изображают составов, находящихся в равновесии при той или иной температуре.

Упорядочение растворов ниже кривой ab при понижении температуры происходит постепенно, без заметного теплового эффекта. Неупорядоченный (α) и упорядоченный (α') растворы на кривой имеют одинаковый химический состав при соответствующей температуре. Упорядочение $\alpha \rightarrow \alpha'$ следует рассматривать как постепенное образование в кристаллической решетке неупорядоченного раствора участков с закономерным расположением разноименных атомов, поэтому ниже кривой ab раствор всегда частично упорядочен и степень упорядочения зависит от температуры.

Любой вид упорядочения твердых растворов сильно влияет на ряд свойств металлических сплавов (магнитные, электрические, механические и другие свойства).

3.1.3. Компоненты имеют ограниченную растворимость в твердом состоянии и неограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии

Рассмотренные в разд. 3.1.1 и 3.1.2 типы диаграмм состояния характеризуют предельные случаи поведения компонентов A и B в твердом состоянии – полное отсутствие взаимной растворимости (тип 1) и неограниченная взаимная растворимость (тип 2). Существует, однако, большое число систем, металлических, солевых, оксидных и т. п., которые занимают промежуточное положение между этими двумя типами. В них наблюдается ограниченная растворимость компонентов A и B в твердом состоянии. Чаще всего образуются ограниченные области твердых растворов на основе чистых компонентов (так называемые α и β фазы), которые образуют эвтектическую смесь. Преимущественно температура эвтектики лежит ниже температур плавления чистых компонентов (рис. 3.6).

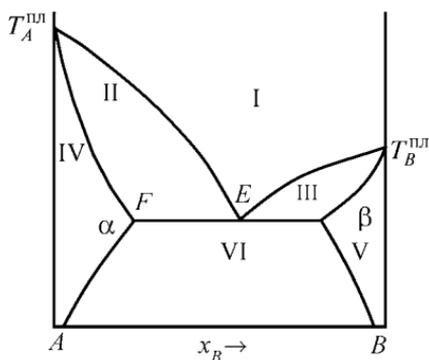


Рис. 3.6. Диаграмма состояния системы с эвтектикой из двух твердых растворов

В системе можно выделить следующие фазовые области. Выше линий ликвидуса компонентов A и B (поле I) находится жидкая фаза. В поле II сосуществуют расплав и твердая фаза α , в поле III – расплав и твердая фаза β . Поле IV занимает однородный твердый раствор α , соответственно в поле V – твердый раствор β . Поле VI – механическая смесь твердых фаз α и β . В эвтектической точке находятся в равновесии три фазы – одна жидкая (расплав) и две твердых (α и β). Состав кристаллической фазы α соответствует пересечению эвтектической горизонтали с линией солидуса компонента A , состав фазы β лежит на пересечении эвтектической горизонтали с линией солидуса компонента B .

Следует отметить, что определение линии ликвидуса бинарных систем методом термического анализа, как правило, не вызывает существенных трудностей и может быть выполнено с достаточно высокой

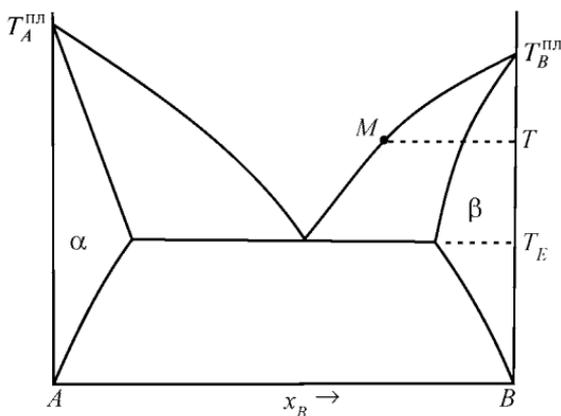


Рис. 3.7. Термодинамическая оценка области твердых растворов на основе компонента B

точностью. В то же время определение линии солидуса, границы α - или β -фазы оказывается значительно более сложным. Если известны термодинамические свойства жидкой фазы, возможно уточнение границы растворимости с использованием термодинамических данных. Проведем такое рассмотрение (рис. 3.7).

Для точки M , лежащей на кривой ликвидуса компонента B при температуре T ($T_E < T < T_B^{\text{пл}}$), можно по аналогии с предыдущими рассмотрениями записать следующие условия равновесия:

$$\mu_B^{\circ, \text{ж}} + RT \ln a_B^{\text{ж}} = \mu_B^{\circ, \text{тв}} + RT \ln a_B^{\text{тв}}. \quad (3.16)$$

Поскольку

$$\mu_B^{\circ, \text{ж}} = \mu_B^{\circ, \text{тв}} + \Delta \mu_B^{\text{пл}},$$

уравнению (3.16) можно придать с учетом выражения (3.4) следующий вид:

$$RT \ln a_B^{\text{ж}} + \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{T_B^{\text{пл}}} (T_B^{\text{пл}} - T) = RT \ln a_B^{\text{тв}}. \quad (3.17)$$

Правую часть уравнения (3.17) можно представить так:

$$RT \ln a_B^{\text{тв}} = RT \ln x_B^{\text{тв}} + RT \ln \gamma_B^{\text{тв}}. \quad (3.18)$$

Как уже отмечалось в первой главе, в термодинамике фаз переменного состава преимущественно применяется симметричная система нормирования термодинамических функций – за стандартное состояние принимается чистый компонент в соответствующем агрегатном состоянии. Так для компонента B :

$$a_B = 1, \quad \gamma_B = 1 \quad \text{при} \quad x_B = 1.$$

Учитывая, что область твердых растворов β имеет относительно небольшую протяженность и прилегает к чистому компоненту B , можно принять, что во всем рассматриваемом температурном интервале (от T_E до $T_B^{\text{пл}}$) величина $\gamma_B^{\text{тв}}$ очень мало отличается от единицы и произведение $RT \ln \gamma_B^{\text{тв}}$ пренебрежимо мало. Тогда можно записать:

$$RT \ln a_B^{\text{ж}} + \frac{\Delta_{\text{пл}} H_B}{T_B^{\text{пл}}} (T_B^{\text{пл}} - T) = RT \ln x_B^{\text{тв}}. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) позволяет рассчитать величину растворимости компонента A в B ($x_A^{TB} = 1 - x_B^{TB}$), линию солидуса компонента B в указанном выше интервале температур. Поскольку величина $a_B^{\text{ж}}$ зависит от температуры, выражение $RT \ln a_B^{\text{ж}}$, представляющее собой парциальную молярную энергию Гиббса компонента B в жидкой фазе $A - B$, целесообразно заменить разностью

$$RT \ln a_B^{\text{ж}} = \Delta H_B^{\text{ж}} - T \Delta S_B^{\text{ж}}. \quad (3.20)$$

В этом выражении ΔH_B – парциальная молярная энтальпия смешения компонента B , а ΔS_B – парциальная молярная энтропия смешения того же компонента. Как правило, в ограниченном интервале температур эти термодинамические свойства принимаются не зависящими от температуры, они определяются для рассматриваемой системы ее составом.

Все аналогичные зависимости могут быть использованы и для оценки растворимости компонента B в компоненте A в твердом состоянии. Пример расчета для конкретной системы (растворимость галлия в твердом олове) рассмотрен в учебном пособии [5].

3.1.4. Компоненты A и B образуют прочные химические соединения, устойчивые вплоть до температуры плавления

Основатель крупнейшей научной школы в области неорганической химии в России в первой половине XX века профессор Санкт-Петербургского-Петроградского-Ленинградского Политехнического института (с 1902 по 1930 гг.) Н. С. Курнаков, уже ранее упоминавшийся [8], в 1899 г. опубликовал большую статью «О взаимных соединениях металлов», в которой впервые обратил внимание на образование прочных соединений между металлами. Эта статья явилась программой исследований диаграмм состояния и физико-химических свойств двойных металлических систем. Образование соединений между компонентами наблюдается не только в металлических системах, но также и в системах, компонентами которых являются различные неорганические или органические соединения. На диаграммах состояния образование соединений проявляется в виде максимумов на кривых плавкости. Если в

точке плавления соединения составы твердой и жидкой фаз совпадают, то такие соединения называются плавящимися конгруэнтно («совпадающее плавление»). Термин происходит от латинского слова *congruens* – совпадающий. По нашему мнению, в некоторых руководствах по физической химии и химической термодинамике это понятие определяется не вполне точно. В учебнике [9] говорится: «Если химическое соединение плавится (или кристаллизуется) без разложения (другими словами, его состав подобно индивидуальному соединению в жидкой и твердой фазах одинаков), то такое соединение называется конгруэнтным (или соединение с конгруэнтной температурой плавления)». В учебнике [10] дается такое определение: «Если образовавшееся соединение устойчиво как в жидком, так и в твердом состоянии, то точку максимума называют конгруэнтной». В учебнике [11] также смешиваются два разных понятия – конгруэнтное плавление и плавление без разложения: «Если компоненты A и B могут образовать твердое химическое соединение AB , плавящееся без разложения, т. е. конгруэнтно, то на диаграмме состояния... кривая ликвидуса образует максимум...». В учебном пособии А. В. Новоселовой [12] говорится о диаграмме состояния системы, в которой «...образуется соединение, плавящееся без разложения (конгруэнтно)». В учебном пособии [5] нами давалось такое определение: «Плавление соединений называется конгруэнтным, если состав образующейся жидкости тождествен с составом твердой фазы». Вопрос о том, в какой степени разлагается соединение при переходе в жидкое состояние, является совершенно самостоятельным и с термином «конгруэнтное плавление» не связан. Мы нашли подтверждение этому в известном учебнике Б. Ф. Ормонта [13]: «Заслуживает внимание острота пика дистектики. Если пик острый, то плавление не сопровождается заметной диссоциацией соединения AB в расплаве; если пик пологий, то плавление AB сопровождается диссоциацией на компоненты A и B в расплаве. Однако в обоих случаях состав расплава тождествен составу твердого AB , т. е. плавление является конгруэнтным». В этом определении совершенно четко разделяются два понятия – конгруэнтное плавление соединения и его диссоциация при плавлении.

Вопрос о терминах «конгруэнтное плавление», «конгруэнтный процесс» обсуждается в монографии В. П. Зломанова [14], однако в рамках данного пособия анализ диаграмм температура–давление–состав для двухкомпонентных систем не предусмотрен.

Типичные диаграммы состояния систем с образованием соединения $A_m B_n$ приведены на рис. 3.8. На их примере рассмотрим некоторые характерные особенности, присущие диаграммам этого типа. Устойчивое химическое соединение $A_m B_n$ (рис. 3.8, а) обладает собственной кристаллической решеткой по сравнению с компонентами A и B , собственным характером химической связи и собственной структурой ближнего порядка в жидком состоянии. На основании всего этого устойчивое химическое соединение в двухкомпонентной системе можно рассматривать как самостоятельный компонент, расчленяющий данную систему на две подсистемы: $A + A_m B_n$ и $A_m B_n + B$.

К такому заключению в свое время пришел Д. И. Менделеев, рассматривавший образование определенных химических соединений в растворах. Он отмечал, что «растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся».

Каждое определенное соединение, а их может быть несколько в системе $A-B$, характеризуется своим набором термодинамических характеристик. Это обстоятельство имеет принципиальное значение при геометрическом построении фазовых диаграмм на основании термодинамических данных.

Согласно приведенной на рис. 3.8, а диаграмме, соединение $A_m B_n$ образует эвтектические подсистемы с компонентами A и B соответственно, по обе стороны от соединения находятся эвтектики E_1 и E_2 .

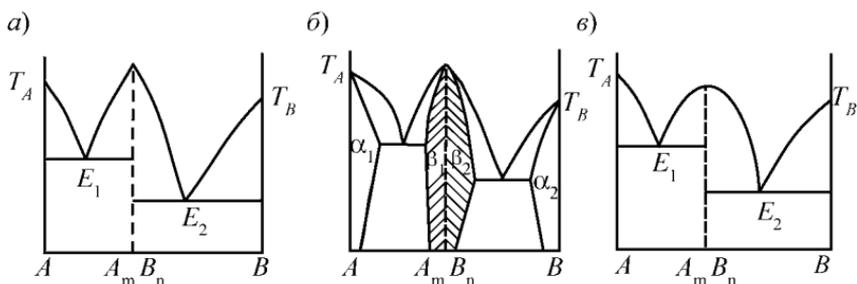


Рис. 3.8. Диаграммы состояния систем с образованием плавящегося конгруэнтно соединения (пояснения в тексте)

На основе соединения $A_m B_n$ могут образовываться твердые растворы как со стороны компонента A , так и со стороны компонента B (рис. 3.8, б). Пунктиром показана ордината, соответствующая стехиометрическому составу соединения. Сплавы, расположенные в заштрихованной области левее этой ординаты, представляют собой твердые растворы компонента A , а правее ординаты – растворы компонента B в соединении $A_m B_n$. Твердые растворы могут быть разных типов – твердые растворы замещения или твердые растворы внедрения. В обоих случаях они формируются на основе кристаллической решетки соединения $A_m B_n$. Преимущественно области твердых растворов левее и правее ординаты соединения рассматривают как одну фазу переменного состава («область гомогенности»). В учебнике В. М. Глазова [15] рекомендуется твердые растворы каждого из компонентов рассматривать как самостоятельные фазы. По нашему мнению, это различие подходов носит терминологический характер. Даже если ограничиваться металлическими системами, природа образующихся в них соединений и связанных с ними твердых растворов настолько разнообразна, что делать выводы общего характера вряд ли можно. Существуют системы, в которых образуются промежуточные фазы с максимумом на кривой ликвидуса с широкой областью гомогенности, которую безусловно следует рассматривать как одну фазу переменного состава.

В учении Н. С. Курнакова о физико-химическом анализе двухкомпонентных систем существенное значение придается форме максимума на кривой ликвидуса в области образования соединения. Если соединение частично диссоциировано в жидкой фазе, то кривая ликвидуса в точке максимума несколько сглажена (рис. 3.8, в), причем степень диссоциации находится в прямой связи с радиусом кривизны ликвидуса [16]. В случае диссоциации соединения не только в жидком, но и в твердом состоянии сглаженный максимум будет не только на кривой ликвидуса, но и на кривой солидуса, причем так же, как и в случае жидкого состояния, величина радиуса кривизны будет характеризовать степень диссоциации соединения.

На рис. 3.8, а и 3.8, в соединения $A_m B_n$ не имеют различимой области гомогенности, относятся к числу «линейных». Если соединение не имеет

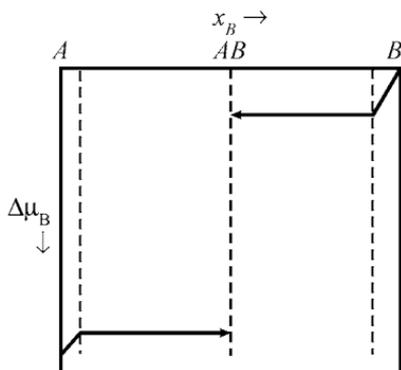


Рис. 3.9. Зависимость химического потенциала компонента B от состава в системе с интерметаллическим соединением без видимой области гомогенности

области гомогенности, то формально получается, что при температуре ниже точки его плавления фаза A_mB_n , имея один и тот же состав, может находиться в равновесии с любой из двух других фаз, компоненты которых обладают различающимися химическими потенциалами. Такой гипотетический случай представлен на рис. 3.9. Равновесие такого рода невозможно, и, если в системе образуется соединение, не имеющее области гомогенности, то использовать условия равновесия в виде равенства химических потенциалов нельзя. Более подробно это рассмотрено в монографии Я. И. Герасимова и В. А. Гейдериha [7]. У большого числа соединений имеются хотя бы очень узкие области гомогенности. Есть все основания полагать, что они есть и у тех кристаллических соединений, у которых они вследствие малости пока не найдены.

Термодинамические характеристики интерметаллических соединений. В выражении $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ для процесса образования соединения из чистых компонентов в твердом или жидком состояниях роль энтропийного члена, как правило, невелика, значение ΔG всегда отрицательно, энтальпия образования в подавляющем числе случаев отрицательна. Образование интерметаллических соединений, как правило, экзотермический процесс. *Энтальпия образования* соединения не-

посредственно связана с типом химической связи в соединении. Большие отрицательные значения ΔH наблюдаются в соединениях с преимущественно ионной связью. Переход от ковалентной связи к ионной происходит постепенно, «степень ионности» связи может быть приближенно оценена с помощью шкалы электроотрицательности. Наиболее распространена шкала электроотрицательностей, которую предложил американский физик и химик, Нобелевский лауреат Л. К. Полинг (1901–1994). По Полингу шкала электроотрицательности охватывает значения от 0,7 для цезия до 4,0 для фтора. Фтор – наиболее электроотрицательный элемент. Электроотрицательность металлов лежит в пределах от 0,7 до 1,9. Ниже приведены значения электроотрицательности χ ряда элементов (по Полингу):

K, Rb	0,8	Cd, In	1,7
Na, Ba	0,9	Mo, Fe, Ge, Sn, Tl, Si	1,8
Li, Ca, Sr	1,0	Hg, Pb, Bi, Sb	1,9
Mg, Y	1,2	Te	2,1
Sc, Th, Hf	1,3	Se	2,4
Ti, Ta, Mn	1,5	S	2,5
V, Nb, Cr, Zn, Ga	1,6		

Электроотрицательность является безразмерной величиной. Она представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще. Под электроотрицательностью понимают усредненную характеристику способности атома, находящегося в соединении, притягивать электрон. При этом пренебрегают разницей в состояниях атомов в различных соединениях. В отличие от потенциала ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность – не строго определенная величина, а полезная условная характеристика. Получившая в последнее время распространение шкала отрицательностей Олреда–Рохова почти не отличается от шкалы Полинга [17].

Полингом установлено приближенное соотношение между разностью электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$ (или $\chi_B - \chi_A$) и долей частично ион-

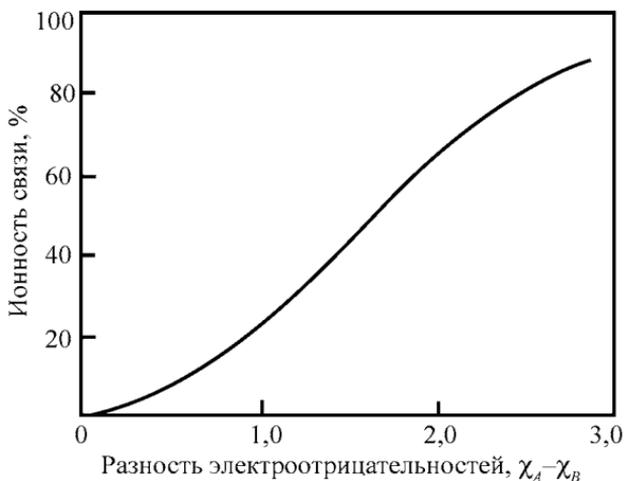


Рис. 3.10. Зависимость между разностью электроотрицательностей по Полингу и степенью ионности связи

ного характера связи (степень ионности, в %) между атомами *A* и *B* (рис. 3.10). Чем дальше отстоят два элемента один от другого по шкале электроотрицательности, тем больше степень ионности связи.

Для преимущественно ионных соединений Полингом предложено уравнение, связывающее величину энтальпии образования в стандартных условиях (в кДж·моль⁻¹) с разностью электроотрицательностей:

$$\Delta H = -96,51 \cdot z(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (3.21)$$

где *z* – число “валентных связей” в соединении. Например, для соединения Li₃Sb *z* = 3, χ_{Sb} - χ_{Li} = 0,9, Δ*H* = -234,5 кДж·моль⁻¹. Если отнести эту величину к молю сплава состава Li_{0,75}Sb_{0,25}, Δ*H* = -58,6 кДж·моль⁻¹. Расчеты с помощью уравнения (3.21) во многих случаях дают вполне удовлетворительные результаты. Например, для соединения Li₃Vi для состава сплава Li_{0,75}Vi_{0,25} в справочной литературе указывается величина Δ*H*₂₉₈[°] = (-58,1 ± 4,2) кДж·моль⁻¹, а полученная расчетным путем по уравнению (3.21) равна -58,6 кДж·моль⁻¹. Для Mg₃Sb₂ (состав сплава

$\text{Mg}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}$) эти значения соответственно равны $(-60,0 \pm 3,3)$ и $-56,7$ кДж·моль⁻¹. Более подробно вопросы о зависимости энтальпии образования интерметаллических соединений от природы связи в них рассмотрены в работе [5].

Изменение энтропии при образовании интерметаллических соединений, как и любых металлических сплавов, можно рассматривать как сумму различных вкладов – колебательного, конфигурационного, электронного и магнитного:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{кол}} + \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{эл}} + \Delta S_{\text{магн}}.$$

Величина $\Delta S_{\text{кол}}$ связана с различиями в тепловых колебаниях атомов соединения и составляющих его элементов. Более прочная связь атомов в соединении по сравнению со связями в элементах уменьшает колебательную составляющую энтропии. Как правило, $\Delta S_{\text{кол}} < 0$.

В том случае, если образуется полностью разупорядоченное интерметаллическое соединение, конфигурационный вклад определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{конф}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (3.22)$$

где x_A и x_B – молярные доли компонентов при составе соединения. При образовании полностью упорядоченных соединений $\Delta S_{\text{конф}} = 0$. Таким образом, в зависимости от степени упорядочения соединения конфигурационный вклад может изменяться в пределах от 0 до значения, определяемого уравнением (3.22). Величина $\Delta S_{\text{конф}}$ всегда положительна. Электронный и магнитный вклады для соединений, не содержащих переходные металлы, незначительны.

Теплоемкость интерметаллических соединений согласно правилу Коппа-Неймана равна сумме теплоемкостей составляющих элементов. Однако в полной мере это правило может быть применено только к соединениям, в которых связь и кристаллографическое строение сходны с составляющими элементами. В табл. 3.1 сопоставлены величины C_p ряда интерметаллических соединений, заимствованные из справочной литературы, и рассчитанные по правилу Коппа-Неймана.

Таблица 3.1

Теплоемкость интерметаллических соединений C_p [Дж·(г·ат·К)⁻¹]
(в скобках – расчетные значения)

Соединение	298 К	500 К	1000 К
Mg ₃ Sb ₂	24,9 (25,0)	25,9 (27,0)	28,2 (31,7)
MgZn ₂	24,7 (25,2)	26,7 (27,4)	31,7 (32,5)
MgCu ₂	24,0 (24,6)	26,4 (26,3)	32,3 (30,1)
Cu ₂ Sb	27,0 (24,7)	27,5 (26,1)	– –
AuZn	26,3 (25,3)	27,8 (26,9)	31,5 (30,7)
NiTe	26,3 (25,7)	27,7 (31,0)	– –
CuZn	24,6 (24,8)	26,4 (26,4)	– –
Ag ₂ Al	25,1 (25,2)	27,0 (26,4)	– –

Необходимо учитывать, что точность экспериментального определения теплоемкости соединений и некоторых чистых компонентов не всегда достаточны для сравнений. Теплоемкости ионного соединения Mg₃Sb₂, соединений с металлической связью CuZn, Ag₂Al хорошо следуют правилу Коппа–Неймана. В целом отклонения от правила аддитивности лежат в пределах от +5 до –8 %. Для соединений с преимущественно ионной связью более характерны отрицательные отклонения от аддитивности ($C_{p, \text{эксп}} < C_{p, \text{выч}}$). Не рекомендуется пользоваться правилом Коппа–Неймана при расчете теплоемкости халькогенидов. Методы приближенных расчетов теплоемкости различных соединений подробно рассмотрены в работе [18].

3.1.5. Компоненты А и В образуют непрочное химическое соединение, разлагающееся ниже температуры плавления

Соединения, при плавлении которых состав жидкой фазы отличается от состава твердой фазы, называют инконгруэнтно плавящимися (от латинского слова *incongruens* – несопадающий). Типичная диаграмма состояния системы с одним соединением, плавящимся инконгруэнтно и

не образующим твердых растворов, приведена на рис. 3.11. Пунктиром указан так называемый «скрытый максимум», который не достигается, так как при более низкой температуре, соответствующей горизонтали $p-q$, соединение распадается.

Поле I, расположенное выше линии ликвидуса, занимает однородная жидкая фаза, в поле II сосуществуют жидкая фаза и кристаллы чистого компонента B . Поле III представляет собой механическую смесь твердых фаз – соединения $A_m B_n$ и компонента B , поле IV – жидкая фаза и соединение $A_m B_n$ в твердом состоянии, поле V – жидкая фаза и кристаллы A , поле VI – смесь двух твердых фаз – A и $A_m B_n$.

Инконгруэнтно плавящееся соединение можно рассматривать как компонент при температуре ниже чем температура горизонтали pq (T_{pq}). Эта горизонталь носит название *перитектической*. Ниже ее систему $A-B$ можно делить на более простые части: $A-A_m B_n$ и $B-A_m B_n$, независимые одна от другой.

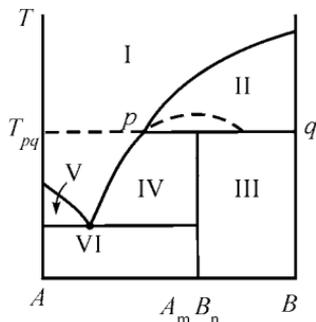


Рис. 3.11. Диаграмма состояния системы с интерметаллическим соединением, плавящимся инконгруэнтно

3.1.6. Компоненты A и B в жидком состоянии не полностью смешиваются

Ограниченная растворимость в жидком состоянии наблюдается в целом ряде двухкомпонентных систем, представляющих интерес для металлургической практики, например, для систем, состоящих из двух металлов (свинец–цинк, алюминий–свинец, литий–натрий, железо–медь), из металла и его расплавленного галогенида, из металла и его оксида и т. д. Один из возможных видов диаграмм этого типа, характерный для металлических систем, представлен на рис. 3.12. При температурах выше T_A^{II} взаимная растворимость компонентов увеличивается до полной. Кривая $T_A^{II}-K-C$ носит различные названия: *бинодаль*, *кри-*

вая расслаивания, кривая ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. В приведенной на рис. 3.12 диаграмме начало и конец бинодали находятся при одной температуре, при $T_A^{\text{пл}}$.

При температурах выше бинодали (поле I) компоненты A и B неограниченно растворяются один в другом, мы имеем однофазную жидкую систему. Ниже бинодали и выше линии, проходящей параллельно оси составов при $T_A^{\text{пл}}$ (поле II) имеем двухфазную область, образованную двумя жидкостями, взаимно насыщенными. Двухфазную область (поле II) называют областью расслаивания (расслоения) или ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Точка максимума (точка K) бинодали называется критической точкой, при соответствующей ей температуре составы равновесных жидких слоев становятся идентичными.

В зависимости от плотности компонентов и, следовательно, равновесных жидких фаз на бинодальной кривой, область расслаивания может выглядеть по-разному. При небольшом различии в плотности образуется эмульсия (взвесь одной жидкости в другой). Если различие в плотности большое, то может наблюдаться *ликвация по плотности*, т. е. образуются два жидких слоя разного состава – верхний слой с меньшей и нижний слой с большей плотностью. Поле III содержит две фазы – твердые кристаллы A и жидкость, соответствующую участку CE кривой ликвидуса. Ниже горизонтали, соответствующей температуре эвтектической смеси, находится твердая двухфазная область, представляющая собой смесь компонентов A и B (поле IV).

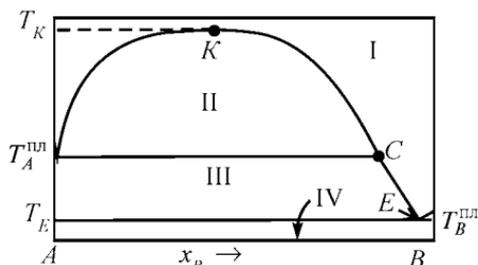
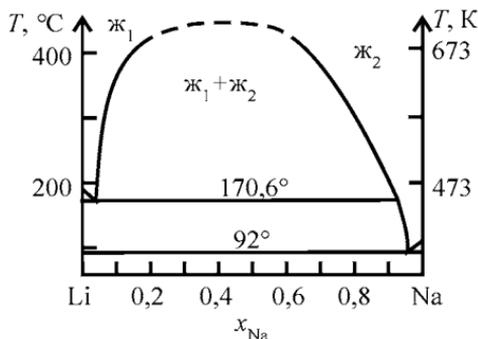


Рис. 3.12. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии

а)



б)

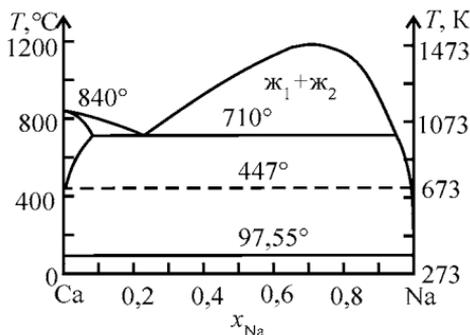


Рис. 3.13. Диаграммы состояния металлических систем с областью несмешиваемости:

а – система литий – натрий, б – система кальций – натрий

Типичные металлические системы с областью несмешиваемости приведены на рис. 3.13.

Двухкомпонентные системы с областями расслаивания различного вида, образованные преимущественно органическими жидкостями, будут рассмотрены в разд. 3.2 этой главы.

3.1.7. Основные положения физико-химического анализа

В 1912–1914 гг. уже упоминавшийся нами Н. С. Курнаков с ближайшими сотрудниками на основании накопленного ими огромного экспе-

риментального материала сформулировали основные положения нового важного раздела общей химии, который получил название «Физико-химический анализ». Основная задача его – изучение свойств при последовательном изменении состава в равновесных системах различной степени сложности, результатом чего является графическое построение диаграммы «состав–свойство». Эти диаграммы рассматриваются как «геометрический метод исследования химических превращений». Н. С. Курнаковым указывается, что имеется «более двадцати измеримых свойств, которые могут служить для соответствующих геометрических построений» [19].

Сам термин «физико-химический анализ» был введен Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1873–1929), также преподавателем Политехнического института, в 1913 г. по аналогии с термином «термический анализ», под которым понимался метод исследования взаимодействия веществ в зависимости от состава системы, температур фазовых превращений, прежде всего температуры плавления.

Основные положения физико-химического анализа изложены Н. С. Курнаковым в его труде «Введение в физико-химический анализ», который впервые был опубликован в 1925 г. (1-ое изд.) и затем с дополнениями переиздавался в 1928 г. (2-ое изд.), в 1936 г. (3-е изд.) и в 1940 г. (4-ое изд.). История, становление, основные положения физико-химического анализа весьма обстоятельно описаны в монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина [20], авторы которой были в 1950 г. удостоены за свой труд премии имени Н. С. Курнакова.

Одним из первых на полезность изучения зависимости свойств от изменения состава двухкомпонентных систем обратил внимание Д. И. Менделеев (1834–1907). Для большого числа двойных жидких систем он изучал зависимость плотности от состава. Ученого особенно интересовали точки на диаграмме «состав–свойство», отвечающие разрывам производной ds/dp (в обозначениях Д. И. Менделеева s – плотность, p – процентный состав, содержание растворенного вещества), т. е. «особые точки», которые трактовались им как определенные соединения. Д. И. Менделеев писал: «Так как различные свойства могут быть взаимосвязаны, то при исследованиях «особые точки» могут совпасть,

хотя для одного свойства окажется максимум, где для другого свойства будет минимум» [21]. Было также установлено, что «чем ярче выражено химическое соединение, тем резче выражен разрыв сплошности».

Сформулированная Д. И. Менделеевым химическая (гидратная) теория растворов исходила из двух основных предпосылок:

– Растворы представляют собой непрерывные фазы переменного состава, главная основная категория химических соединений.

– Определенные соединения представляют частный случай этой основной категории.

Д. И. Менделеев занимался исследованием растворов в середине 60-ых годов XIX века, когда никаких сведений о диаграммах состояния металлических или каких-либо иных систем не было. Тем не менее в своих работах, посвященных растворам, он отмечал, что «образование сплавов с их характерными свойствами, а иногда и совершенно ясно выраженными признаками определенных соединений во всех отношениях подобно образованию растворов, тем более, что большинство сплавов сперва и представляет жидкий металлический раствор». Д. И. Менделеев причислял сплавы металлов к неопределенным соединениям, но, в то же время считал, что в сплавах часто происходит образование определенных соединений.

Д. И. Менделеев, создатель периодического закона химических элементов, проявлял постоянный интерес к фундаментальным проблемам теории растворов и сплавов. На склоне лет он писал: «Область неопределенных химических соединений, особенно растворов и сплавов и тесная связь их с определенными соединениями глубоко занимала меня с самого начала моей научной деятельности, когда на этот предмет мало устремлялось внимания и работ в химии, часть моих исследований была посвящена этим предметам» [21].

Непосредственными преемниками и последователями Д. И. Менделеева в изучении определенных и неопределенных соединений были Н. С. Курнаков и его современники петербургские профессора В. Ф. Алексеев (1852–1919), И. Ф. Шредер (1858–1918), Д. П. Коновалов (1856–1929). Н. С. Курнаков высоко оценивал их труды: «Три химика – В. Ф. Алексеев, Д. П. Коновалов и И. Ф. Шредер...имели большое

влияние на развитие отдела общей химии, называемого физико-химическим анализом» [22]. Жизни и научной деятельности каждого из этих ученых были посвящены отдельные очерки [22–24]. В. Ф. Алексею принадлежат важные исследования взаимной растворимости жидкостей и критической температуры их смешения, которые будут рассмотрены в разд. 3.2 этой главы. Д. П. Коновалов выполнил фундаментальное исследование «Об упругости пара растворов», установленные им закономерности обсуждаются в разд. 3.4.2. Работа И. Ф. Шредера «О зависимости между температурой плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях» рассмотрена в разд. 3.1.

Все экспериментальные исследования, позволившие сформулировать основные положения физико-химического анализа были выполнены под руководством Н. С. Курнакова в прекрасно оборудованных по тому времени лабораториях Политехнического, Электротехнического и Горного институтов в период с 1900 по 1912 гг. Работы Н. С. Курнакова и Н. А. Пушина (1875–1947) показали, что некоторые неустойчивые химические соединения в сплавах металлов могут не отвечать простому кратному отношению между компонентами. На основании изучения фазовых диаграмм методом термического анализа было установлено, что таллий со щелочными металлами (натрием, калием) образует устойчивые соединения определенного состава, а с тяжелыми металлами (ртуть, кадмий, свинец, висмут) – фазы переменного состава. В сравнительно короткий срок было найдено большое число соединений переменного состава. Такие соединения, которые предвидел французский химик, член Парижской Академии наук Клод Луи Бертолле (1748–1822), были названы *бертоллидами*. Соответственно соединения постоянного состава, подчиняющиеся закону кратных отношений, который в 1804 г. установил английский химик и физик, член Лондонского Королевского общества Джон Дальтон (1766–1844), получили название дальтонинов. На диаграммах «состав–свойство» в тех случаях, когда в системах образуются определенные соединения, появляются особые точки, которые были названы Н. С. Курнаковым *сингулярными* или *дальтоновскими*. Состав соединений, отвечающий сингулярным точкам, остается постоянным при изменении таких факторов химического равно-

веса, как температура или давление. Н. С. Курнаков сделал важный вывод, что сингулярные точки служат необходимым признаком образования соединений определенного состава.

В основу физико-химического анализа положены два общих принципа – *принцип непрерывности* и *принцип соответствия*. Дадим очень краткие сведения о них.

Принцип непрерывности. Н. С. Курнаков формулирует его следующим образом: «при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы (температура, давление, концентрации компонентов), свойства отдельных фаз ее изменяются непрерывно, в то время как свойства системы в целом изменяются также непрерывно только при условии, что не исчезают старые фазы и не возникают новые. Если же число фаз изменяется, то изменяется и число степеней свободы, и свойства системы изменяются, как правило, скачком». Если попытаться очень кратко изложить смысл принципа непрерывности, то он заключается в следующем: *«при непрерывном изменении системы или других факторов равновесия непрерывно изменяются ее свойства; кривые, отражающие изменения в системе, тоже являются непрерывными»*. Последовательным изменениям состава отвечают непрерывные изменения их свойств – плотности, электропроводимости, вязкости и т. д., что отражается на форме кривых состав–свойство. Появление новой фазы или исчезновение одной из существующих фаз ведет к появлению излома на кривых состав–свойство. Если при изменении состава системы образуется химическое соединение определенного состава возможно появление сингулярной точки. Сингулярные точки позволяют обнаружить соединение и установить его состав даже в сложных системах. Необходимо, однако, отметить, что наличие химического соединения можно считать доказанным только тогда, когда сингулярная точка, отвечающая одному и тому же составу, будет найдена на нескольких кривых, полученных для изучаемой системы различными независимыми методами, т. е. при исследовании нескольких различных свойств. Действительная сингулярная точка продолжает отвечать определенному составу, несмотря на изменение условий, например, температуры или давления.

Принцип соответствия. Этот принцип был сформулирован Н. С. Курнаковым следующим образом: каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов, причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы первого находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами последней [16]. Более краткое и понятное определение принципа соответствия представляется таким: *каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.* На рис. 3.14, заимствованном из учебника Я. И. Герасимова с соавторами [25], приведена всем хорошо знакомая простая эвтектическая диаграмма, на которой у каждой особой точки, у каждой линии и на каждой плоскости указано какому комплексу фаз соответствует данный геометрический образ. Как видно из рис. 3.14, на



Рис. 3.14. Диаграмма, иллюстрирующая принцип соответствия

приведенной простейшей диаграмме и в равной степени на всех более сложных диаграммах, если их рассматривать в объемном виде, то объем выше поверхности ликвидуса соответствует жидкой фазе, поверхность ликвидуса соответствует жидкостям, насыщенным каким-либо одним веществом в отсутствие твердых фаз, линии, соответствующие пересечению поверхностей кристаллизации, представляют растворы, насыщенные двумя веществами также без твердых фаз, объемы, разделенные поверхностями, соответствуют смесям жидкости с одной твердой фазой.

Не умаляя заслуг школы Н. С. Курнакова, следует отметить, что оба указанных принципа и ряд других положений физико-химического анализа многими рассматриваются как очевидные и представляют интерес в основном для историков химии.

Особо следует остановиться на трактовке понятия сингулярная точка. В случае образования прочного химического соединения, не диссоциирующего при плавлении, началу кристаллизации одного и того же химического соединения отвечают две независимые кривые ab и ac , пересекающиеся в сингулярной точке a (рис. 3.15, a). Для устранения противоречий с принципами непрерывности и соответствия Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный предложили считать кривые ab и ac ветвями одной кривой, которая сама себя пересекает в точке a (рис. 3.15, a). При такой трактовке основные принципы физико-химического анализа выполняются: кривая непрерывна и кристаллам химического соединения соответствует одна кривая. Пересекающиеся ветви могут быть описаны одной и той же математической формулой.

В общем случае пунктирная часть кривой не должна обязательно замыкаться (рис. 3.15, b), уравнение, описывающее ветви ab и ac , может выражать совокупность двух пересекающихся линий.

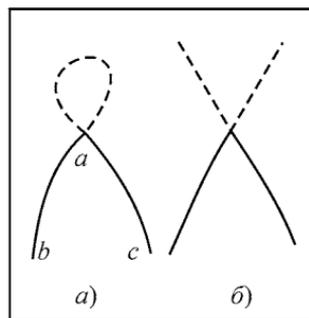


Рис. 3.15. Пересечение ветвей кривой ликвидуса в сингулярной точке (пояснения в тексте)

3.2. Равновесие жидкость—жидкость в двойных системах

Существует значительное число жидкостей, которые в определенном интервале составов и температур обладают *ограниченной растворимостью друг в друге*. В этом разделе преимущественно речь идет об ограниченной растворимости в системах, образованных органическими жидкостями или их смесями с водой. Абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей не существует, в той или иной мере жидкости обладают всегда некоторой взаимной растворимостью.

Типичные кривые систем с ограниченной растворимостью приведены на рис. 3.16. На всех трех диаграммах любая точка, лежащая внутри области расслаивания, соответствует гетерогенной двухфазной смеси. Чаще всего взаимная растворимость жидкостей возрастает с ростом температуры (рис. 3.16, а), в более редких случаях взаимная растворимость понижается с ростом температуры (рис. 3.16, б). Существует сравнительно небольшое число систем, в которых ограниченная растворимость двух жидкостей наблюдается только в определенном интервале температур (рис. 3.16, в).

Горизонтальные линии на диаграммах (рис. 3.16), которые соединяют составы сосуществующих жидких фаз (сопряженных составов) носят название *конноды* или *ноды*. Кривая, ограничивающая двухфазную область, обычно называется бинодалию (бинодальной кривой). В точках $T_{кр}$ составы слоев становятся тождественными, наблюдается неограничен-

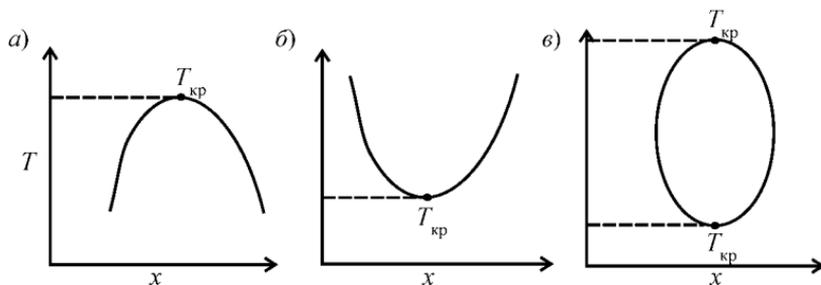


Рис. 3.16. Типичные кривые при ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей

ная смешиваемость компонентов. Эти точки носят название *критических точек растворения*, им соответствуют *критические температуры* ($T_{кр}$).

Таким образом, при $T > T_{кр}$ (рис. 3.16, а) оба компонента смешиваются неограниченно. Аналогичным образом, для системы на рис. 3.16, б неограниченная смешиваемость наблюдается при $T < T_{кр}$.

В общем случае фазовые диаграммы двух ограниченно смешивающихся жидкостей должны иметь обе (верхнюю и нижнюю) критические температуры растворения. Однако в реальных условиях отсутствие нижней критической температуры связано с тем, что она лежит ниже температуры замерзания одного из компонентов. Отсутствие верхней критической температуры растворения связано с тем, что она лежит выше температуры кипения одного из компонентов.

Первое систематическое исследование жидких двойных систем с ограниченной растворимостью выполнил уже упоминавшийся профессор Горного института в Петербурге В. Ф. Алексеев. На основании большого объема экспериментальных исследований, выполненных по разработанному им же методу в 1886 г., он установил: *при разделении соединительных линий (нод) пополам точки деления ложатся на общую прямую, которая заканчивается в критической точке растворения*

$T_{кр}$ (правило «прямолинейного диаметра» В. Ф. Алексеева, правило Алексеева). Графическое построение приведено на рис. 3.17. Правило является приближенным и оно лучше выполняется, если состав выражать в массовых процентах.

Рассмотрим более подробно системы с верхней критической температурой растворения, как наиболее часто встречающиеся. Как видно из типичной кривой (рис. 3.17) взаимная растворимость двух жидкостей с повышением температуры вначале растет медленно, а при более высоких температурах быстрее, пока не будет достигнута

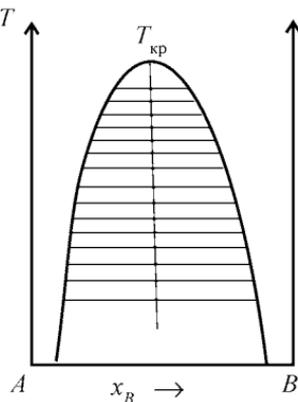


Рис. 3.17. Иллюстрация правила «прямолинейного диаметра» В. Ф. Алексеева

критическая точка. По достижении ее поверхность раздела между жидкостями исчезает. Бинодальная кривая сходна с параболой, но обычно слегка асимметрична. Симметрия кривых расслаивания значительно улучшается, если по оси абсцисс откладывать молярно-объемные доли.

3.3. Распределение компонента между двумя несмешивающимися фазами

Типичным и важным в технологическом отношении гетерогенным равновесием в трехкомпонентной системе является распределение какого-либо компонента между двумя несмешивающимися жидкими фазами, например, компонента C между фазами на основе компонентов A и B . Независимо от природы рассматриваемых систем (органические жидкости, жидкие металлы и т. п.) общие термодинамические соотношения, описывающие процесс, остаются теми же.

Закон, описывающий распределение какого-либо вещества в двух несмешивающихся или ограниченно смешивающихся растворителях, был впервые экспериментально установлен в 1872 г. Бертло и Юнгфлейшем, но элементарное термодинамическое обоснование этого закона дано Нернстом в 1891 г. В литературе преимущественно это закон называется законом распределения Нернста (иногда: Бертло–Нернста). Большой вклад в экспериментальное обоснование закона в конце XIX века внес русский ученый А. А. Яковкин (1860–1936), профессор Петербургского технологического института.

Согласно формулировке Нернста: *«Если вещество распределяется в двух растворителях, в которых оно образует идеальные растворы, то отношение соответствующих молярных долей при данных внешних условиях постоянно»*. Пусть на основе компонентов A и B образуются две фазы – фазы I и II. Если добавить третий компонент (C), который распределится между этими фазами с образованием в каждой из них идеального раствора, то согласно закону распределения Нернста

$$\frac{x_C^I}{x_C^{II}} = K_x, \quad (3.23)$$

где x_C^I и x_C^{II} – молярные доли компонента C в фазах I и II, K_x – коэффициент (константа) распределения. Отступления от закона Нернста будут наблюдаться в тех случаях, если находящиеся в равновесии фазы (одна или обе) не являются идеальными растворами, т. е. не подчиняются закону Рауля. Такого рода отклонения преимущественно наблюдаются в тех случаях, когда растворенное вещество в одной или в обеих фазах претерпевает зависящие от концентрации химические изменения, подвергается ассоциации или диссоциации.

Если растворы компонента C в фазах I и II являются в достаточной степени разбавленными, то к ним можно применить закон Генри:

$$p_C^I = K_G^I \cdot x_C^I, \quad p_C^{II} = K_G^{II} \cdot x_C^{II}.$$

В этих уравнениях p_C – парциальное давление компонента C над первой и второй фазами, K_G – константа Генри. Поскольку при равновесии фаз I и II давление пара над ними компонента C становится одинаковым, $p_C^I = p_C^{II}$, можно записать:

$$K_G^I \cdot x_C^I = K_G^{II} \cdot x_C^{II}.$$

Или

$$x_C^I / x_C^{II} = K_G^{II} / K_G^I = \text{const} = K_x(T, p). \quad (3.24)$$

Область концентраций компонента C , в которой коэффициент распределения сохраняет постоянное значение при заданных температуре и давлении, связана с выполнением закона Генри. При симбатном изменении констант Генри K_G^I и K_G^{II} с изменением x_C величина K_x может сохранять постоянство в несколько большем интервале концентраций.

Закон распределения Нернста непосредственно следует из условий равновесия между фазами: $\mu_C^I = \mu_C^{II}$. При этом очень важно учитывать нормировку активности для компонента C . Если принять симметричную нормировку активности для компонента C , то $(\mu_C^\circ)^I = (\mu_C^\circ)^{II}$ и соответственно $a_C^I = a_C^{II}$. Отсюда следует

$$x_C^I / x_C^{II} = \gamma_C^{II} / \gamma_C^I = K_x. \quad (3.25)$$

Если концентрации компонента C в равновесных фазах очень малы (x_C^I и $x_C^{II} \rightarrow 0$), то

$$x_C^I / x_C^{II} = (\gamma_C^\infty)^{II} / (\gamma_C^\infty)^I = K_x^\infty. \quad (3.26)$$

Из уравнения (3.26) видно, что коэффициент распределения при малых содержаниях растворяемого компонента связан с предельными значениями коэффициентов активности компонентов в жидких несмешивающихся или ограниченно смешивающихся между собой компонентах A и B . Из уравнения также вытекает, что при рассматриваемых концентрациях компонента C выполняется закон Генри в обеих фазах и зависимости $a_C^I = f(x_C^I)$ и $a_C^{II} = f(x_C^{II})$ линейны. Из числа металлургических систем в качестве примера можно привести распределение серебра между цинком и свинцом. При содержании серебра до $x_{Ag} = 0,05$ для каждой из равновесных фаз выполняется закон Генри.

С помощью закона распределения можно определить активность компонента в жидком сплаве. Метод на конкретном примере рассмотрен в работе [5].

Если при нормировании активности растворенного вещества в фазах I и II пользоваться несимметричным методом нормирования, т. е. за стандартное состояние принимать не чистый компонент C , как это сделано выше, а его бесконечно разбавленные растворы в компонентах A (для фазы I) и B (для фазы II), то $(\mu_C^\circ)^I \neq (\mu_C^\circ)^{II}$ и из общего условия равновесия между фазами ($\mu_C^I = \mu_C^{II}$) следует:

$$\frac{a_C^I}{a_C^{II}} = \exp \left[\frac{(\mu_C^\circ)^{II} - (\mu_C^\circ)^I}{RT} \right]. \quad (3.27)$$

При малых концентрациях растворенного вещества, когда x_C^I и x_C^{II} стремятся к нулю

$$a_C^I / a_C^II = x_C^I / x_C^II = K_x^\infty. \quad (3.28)$$

На распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами основан метод экстракции. *Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.* Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов в аналитической химии, в других областях. Для достаточно полного извлечения растворенного вещества экстракцию проводят последовательно несколько раз. Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента. В химической технологии часто многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке – когда экстрагент в виде мелких капель благодаря своей более высокой плотности проходит через слой экстрагируемого раствора сверху вниз. Возникающий противок двух жидкостей, сопровождающийся интенсивным перемешиванием, способствует быстрому достижению равновесного распределения экстрагируемого вещества между фазами.

При экстракции из водных растворов неорганических катионов используют преимущественно азотнокислые или солянокислые растворы, анионы в таких средах образуют с извлекаемыми катионами незаряженные комплексы. Такого рода молекулярные образования легко переходят в подходящую органическую фазу.

3.4. Равновесие жидкость–пар в двухкомпонентных системах.

Законы Д. П. Коновалова. Законы М. С. Вревского.

Дистилляционные процессы

3.4.1. Условия равновесия на кривой жидкость–пар

При расчетах кривых равновесия жидкость–пар в двухкомпонентных системах в общем случае необходимо строить трехмерные диаграммы давление–температура–состав. Однако на практике, как правило, рассматривают их сечения p – x (при $T = \text{const}$) или T – x (при $p = \text{const}$). Эти

сечения могут быть получены по экспериментальным данным или рассчитаны на основании термодинамических соотношений при наличии необходимых исходных данных.

Условия фазового равновесия в двухкомпонентной двухфазной системе жидкость–пар имеют вид:

$$T^{\text{ж}} = T^{\text{п}}, p^{\text{ж}} = p^{\text{п}}, \mu_1^{\text{ж}}(T, p) = \mu_1^{\text{п}}(T, p), \mu_2^{\text{ж}}(T, p) = \mu_2^{\text{п}}(T, p).$$

В этих уравнениях верхние индексы (ж, п) указывают, к какой из фаз относится соответствующая термодинамическая функция, 1 и 2 – компоненты системы.

С помощью указанных условий равновесия задача расчета фазовой диаграммы двухкомпонентной системы, включающей жидкую и парообразную газовую фазы, может быть решена в аналитическом виде, если принять паровую фазу идеальной (идеальный газ) и использовать по возможности простые модели (например, модели идеального или регулярного растворов) для описания термодинамических свойств жидкой фазы.

3.4.2. Равновесие идеальный раствор–идеальная паровая фаза

Согласно закону Рауля давление пара компонентов 1 и 2 над их раствором, ведущим себя идеально, будет:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1^{\text{ж}} \quad \text{и} \quad p_2 = p_2^{\circ} x_2^{\text{ж}},$$

где $x_1^{\text{ж}}$ и $x_2^{\text{ж}}$ – молярные доли компонентов в жидкой фазе.

В соответствии с законом Дальтона общее давление пара p равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} x_1^{\text{ж}} + p_2^{\circ} x_2^{\text{ж}} = p_2^{\circ} + \left(p_1^{\circ} - p_2^{\circ} \right) x_1^{\text{ж}}, \quad (3.29)$$

т. е. общее давление пара линейно зависит от состава жидкой смеси (рис. 3.18). Легко показать, что даже в случае идеального поведения жидкой и парообразной фаз, состав пара в общем случае отличается от состава жидкой фазы. Запишем отношение парциальных давлений компонентов паровой фазы в следующем виде:

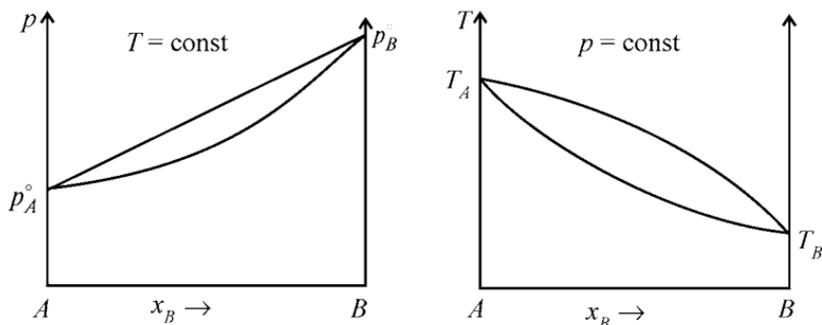


Рис. 3.18. Положение кривых равновесия жидкость – пар для системы идеальный раствор – идеальная паровая фаза

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right) \cdot \left(\frac{x_1^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}} \right).$$

Согласно закону Дальтона $p_1 = px_1^\Pi$, $p_2 = px_2^\Pi$. Тогда:

$$\frac{x_1^\Pi}{x_2^\Pi} = \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{x_1^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}} \right) \cdot \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right). \quad (3.30)$$

Отношение p_2°/p_1° называется коэффициентом однократного разделения (коэффициентом разделения) и обозначается α .

Из выражения (3.30) следует, что если $p_1^\circ > p_2^\circ$, то $\alpha > 1$ и $\frac{x_1^\Pi}{x_2^\Pi} > \left(\frac{x_1^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}} \right)$.

Следовательно, пар по отношению к жидкой смеси обогащен тем компонентом, давление насыщенного пара которого выше. Из уравнения (3.30) также вытекает, что:

$$x_1^{\text{ж}} = \frac{x_1^\Pi \cdot p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) x_1^\Pi}. \quad (3.31)$$

Подставив выражение (3.31) в уравнение (3.29), получаем:

$$p = \frac{p_1^\circ \cdot p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) x_1^\Pi}. \quad (3.32)$$

Эта функция, в отличие от (3.29), не является линейной и в соответствии с изложенным кривая зависимости общего давления от состава пара располагается ниже прямой линии, выражающей зависимость общего давления от состава жидкости. Таким образом следует, что в случае идеальных растворов состав пара отличается от состава жидкости, если давления насыщенных паров компонентов при заданной температуре не совпадают (рис. 3.18).

Запишем для рассматриваемой системы условия равновесия в развернутом виде:

$$\mu_1^{\circ,ж}(T,p) + RT \ln x_1^{ж} = \mu_1^{\circ,\Pi}(T) + RT \ln p_1 = \mu_1^{\circ,\Pi}(T) + RT \ln(x_1^\Pi p), \quad (3.33)$$

$$\mu_2^{\circ,ж}(T,p) + RT \ln x_2^{ж} = \mu_2^{\circ,\Pi}(T) + RT \ln p_2 = \mu_2^{\circ,\Pi}(T) + RT \ln(x_2^\Pi p). \quad (3.34)$$

Разность стандартных химических потенциалов компонентов 1 и 2 в парообразном и жидком состояниях представляет собой изменение энергии Гиббса процесса испарения чистого компонента при температуре, отличной от температуры его кипения, и в общем виде может быть записана так:

$$\Delta_{\text{исп}} G = \mu_i^{\circ,\Pi}(T) - \mu_i^{\circ,ж}(T,p) = -RT \ln p_i^\circ. \quad (3.35)$$

В свою очередь:

$$\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{T}, \quad (3.36)$$

где A_i и B_i – параметры, определяемые при обработке экспериментальных данных [6].

Как уже выше отмечалось, при идеальном поведении жидкой фазы состав пара отличается от состава жидкости, если давления пара чистых компонентов при рассматриваемой температуре не совпадают. С учетом выражения (3.36) кривые $p = f(x_1^{ж})$ и $p = f(x_1^\Pi)$ фазовой диаграммы

можно вычислить с помощью следующих зависимостей:

$$p(x_1^{\text{ж}}) = x_1^{\text{ж}} \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T}\right) + x_2^{\text{ж}} \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T}\right), \quad (3.37)$$

$$p(x_1^{\text{п}}) = \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_2^{\text{п}}} \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T}\right). \quad (3.38)$$

Рассмотрим теперь для идеального раствора зависимость температуры равновесия жидкость–пар в двухкомпонентной системе от состава жидкости и пара при фиксированном давлении. Температура равновесия – это температура кипения двухкомпонентного раствора при выбранном давлении p . Из уравнений (3.29), (3.37) и (3.38) вытекают следующие зависимости:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{p - p_1^{\circ}}{p_2^{\circ} - p_1^{\circ}} = \frac{p - \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T_{\text{кип}}}\right)}{\exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T_{\text{кип}}}\right) - \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T_{\text{кип}}}\right)}, \quad (3.39)$$

$$x_2^{\text{п}} = \frac{p_2}{p} = \frac{x_2^{\text{ж}} \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T_{\text{кип}}}\right)}{p}. \quad (3.40)$$

3.4.3. Равновесие реальный раствор–идеальная паровая фаза

Если жидкая фаза (раствор) ведет себя неидеально, то во всех рассмотренных уравнениях вместо молярных долей компонентов 1 и 2 в растворе следует использовать их активности. Необходимо обратить внимание, что в отличие от молярных долей компонентов в жидкой фазе, сумма которых равна единице ($x_1^{\text{ж}} + x_2^{\text{ж}} = 1$), сумма активности никакого смысла не имеет. В соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема в его общей форме $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ или $\sum_i x_i d\mu_i = 0$ для активностей и коэффициентов

активности компонентов двойной системы можно записать:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0, \quad (3.41)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (3.42)$$

Интегрирование уравнений (3.41) и (3.42) подробно рассмотрено в работе [5].

Паровую фазу при умеренных давлениях всегда можно рассматривать как идеальную. В то же время случаи полностью идеального поведения жидкой фазы даже в растворах, образованных органическими жидкостями довольно редки. В работе [6] для термодинамического описания жидкой фазы рекомендуется использовать следующие взаимосвязанные термодинамические функции: активности (a_i), коэффициенты активности (γ_i) или избыточные термодинамические функции ($\Delta G^{\text{изб}}$, $\mu^{\text{изб}}$):

$$a_i = \exp \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} = \frac{p_i}{p_i^\circ}; \quad \gamma_i = \exp \frac{\mu_i^{\text{изб}}}{RT} = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{x_i p_i^\circ};$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2).$$

Для расчетов с помощью тех или иных программ в работе [6] рекомендуется использовать так называемые «параметры взаимодействия» – величины, характеризующие отклонения от идеального поведения, но не имеющие конкретного термодинамического смысла. Обычно их получают разложением в степенной ряд функции $\Delta G^{\text{изб}} = f(x_1)$ при определенной температуре.

Коэффициенты активности могут быть рассчитаны по результатам измерений общего давления пара над смесью летучих веществ, если известен состав паровой газовой фазы. Для двухкомпонентного раствора получаем:

$$\gamma_1 = \frac{p \cdot x_1^{\text{п}}}{p_1^\circ \cdot x_1^{\text{ж}}}; \quad \gamma_2 = \frac{p \cdot x_2^{\text{п}}}{p_2^\circ \cdot x_2^{\text{ж}}}.$$

Для систем с положительными отклонениями от идеального поведения $\gamma_i > 1$, при отрицательных отклонениях – $\gamma_i < 1$. При больших отклонениях от идеальности на кривых равновесия жидкость–пар возможно появление экстремумов (рис. 3.19, III, IV). Положительным от-

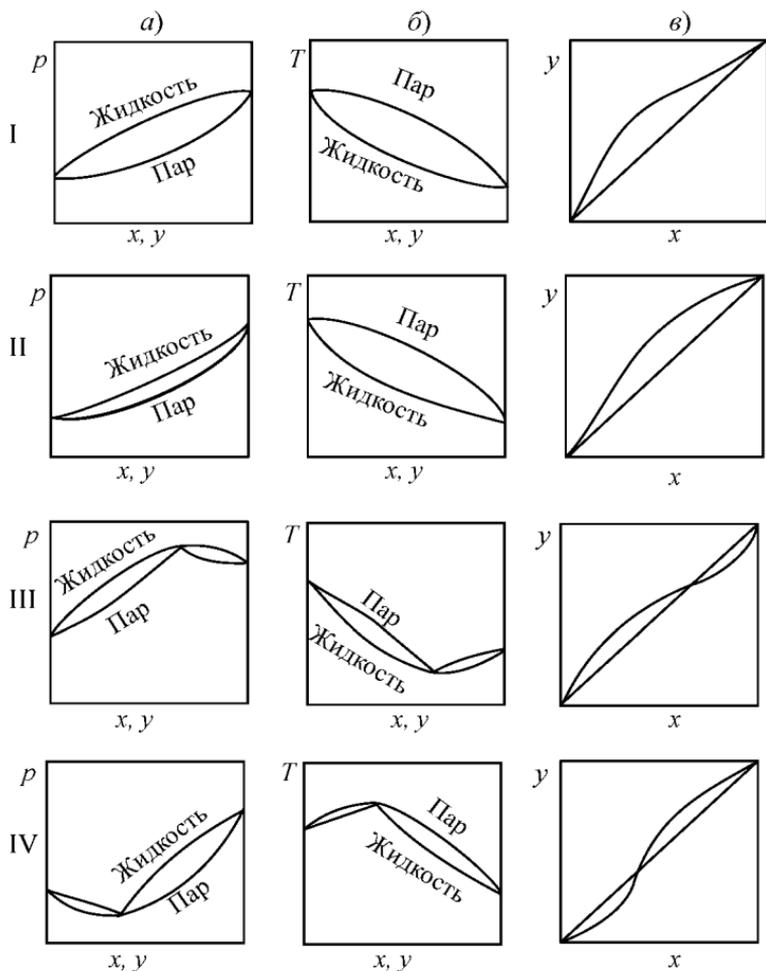


Рис. 3.19. Типы диаграмм для реальных равновесий жидкость – пар в двойных системах: x – состав жидкой фазы в молярных долях, y – состав паровой фазы в молярных долях (x, y – содержание более летучего компонента)

клонениям соответствуют максимумы, а отрицательным отклонениям – минимумы. Растворы, отвечающие по составу экстремальным точкам, называют *азеотропами* (нераздельно кипящими).

3.4.4. Законы Д. П. Коновалова

В 1884 г. русский ученый, профессор Санкт-Петербургского университета Д. П. Коновалов (1856–1929, академик с 1923 г.) [23] на основании большого объема экспериментальных исследований сформулировал ряд положений, известных в отечественной литературе как законы Коновалова. В некоторых учебниках эти положения называют законами или правилами Гиббса–Коновалова [15, 26]. Ниже приведем наиболее развернутую формулировку *первого закона Коновалова*:

Давление пара над раствором возрастает при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе. Давление пара над раствором уменьшается при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе.

Температура кипения раствора уменьшается при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе. Температура кипения раствора возрастает при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе [10].

Конечно, это можно изложить более кратко:

Насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении [27]. Несколько иная формулировка:

В паре преобладает компонент, добавление которого к раствору увеличивает общее давление пара (снижает температуру кипения) [28].

Первый закон Коновалова может быть применен только при температурах и давлениях достаточно далеких от критических.

Математически первый закон Коновалова сводится к следующим зависимостям:

$$\text{если } x_1^{\text{п}} > x_1^{\text{ж}}, \quad \text{то } \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{\text{ж}}}\right)_T > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{\text{п}}}\right)_T > 0,$$

$$\begin{aligned} \text{если } x_1^{\text{II}} < x_1^{\text{JK}}, \quad \text{то } \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{\text{JK}}}\right)_T < 0, & \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{\text{II}}}\right)_T < 0, \\ \text{если } x_1^{\text{II}} < x_1^{\text{JK}}, \quad \text{то } \left(\frac{\partial T}{\partial x_1^{\text{JK}}}\right)_p > 0, & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_1^{\text{II}}}\right)_p > 0, \\ \text{если } x_1^{\text{II}} > x_1^{\text{JK}}, \quad \text{то } \left(\frac{\partial T}{\partial x_1^{\text{JK}}}\right)_p < 0, & \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_1^{\text{II}}}\right)_p < 0. \end{aligned}$$

Второй закон Коновалова формулируется следующим образом:

В точках экстремумов давления пара при изотермических условиях или температуры кипения при изобарических условиях составы пара и жидкости одинаковы. Возможна и несколько иная формулировка:

Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают раствору, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара. В отличие от первого закона Коновалова, второй закон Коновалова справедлив при любых, включая близкие к критическим, температурах и давлениях, а также для любых фазовых превращений. Математически закон записывается так:

$$\text{если } \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{\text{JK}}}\right) = 0, \quad \text{то } x_1^{\text{JK}} = x_1^{\text{II}}.$$

То обстоятельство, что при экстремумах p или T составы равновесных фаз в двухфазных системах должны быть одинаковы, было установлено еще Гиббсом. В применении к равновесиям жидкость-пар независимо от Гиббса это явление было подробно рассмотрено и изучено Д. П. Коноваловым. Существует еще *третий закон Коновалова*:

В изотермических (или изобарических условиях) составы раствора и пара изменяются симбатно, т. е. $(\partial x^{\text{JK}} / \partial x^{\text{II}}) > 0$. Симбатность изменений состава раствора и пара может быть нарушена в области, близкой к критическому состоянию. Иногда третий закон Коновалова рассматривают как следствие первого закона.

Еще раз отметим, что законы были установлены Д. П. Коноваловым на основании экспериментальных исследований, т. е. эмпирически. Эти законы непосредственно вытекают из дифференциального уравнения

Ван дер Ваальса, изложение вывода которого не входит в наши задачи. Вывод уравнения весьма подробно изложен в учебном пособии Б. П. Никольского с соавторами [10].

3.4.5. Законы М. С. Вревского

В 1911 г. русский ученый, профессор Санкт-Петербургского университета М. С. Вревский (1871–1929) [29] опубликовал работу «О составе и упругости пара растворов», в которой обобщил результаты своих многолетних исследований. На основании проведенных экспериментов им были сформулированы три закона. Если законы Коновалова определяют изменение состояния равновесия двухкомпонентных двухфазных систем в изобарных или изотермических условиях, то законы (правила) Вревского определяют закономерности влияния на фазовые равновесия бинарных систем изменений температуры и давления при наложении определенных условий на составы равновесных фаз. *Первый закон Вревского* формулируется так:

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

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{п}}}{\partial T} \right)_{x_1^{\text{ж}}} > 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 > \Delta_{\text{исп}} H_2;$$

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{п}}}{\partial T} \right)_{x_1^{\text{ж}}} < 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 < \Delta_{\text{исп}} H_2.$$

Второй закон Вревского определяет смещение состава двойных азеотропов при изменении внешних условий:

Если давление (температура) системы раствор–пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная энтальпия которого больше,

если давление (температура) системы раствор–пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше:

для азеотропа с максимумом p (минимумом T) –

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} > 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 > \Delta_{\text{исп}} H_2,$$

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} < 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 < \Delta_{\text{исп}} H_2,$$

для азеотропа с минимумом p (максимумом T) –

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} > 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 > \Delta_{\text{исп}} H_2,$$

$$\left(\frac{\partial x_1^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_{\text{аз}} < 0, \text{ если } \Delta_{\text{исп}} H_1 < \Delta_{\text{исп}} H_2.$$

Третий закон Вревского по существу является следствием из первого и второго законов. Он может быть сформулирован так:

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

Еще раз подчеркнем важную особенность всех трех законов Вревского – они требуют наложения определенных условий на изменения состава фаз. Законы Вревского могут нарушаться при приближении к критическому состоянию. Относящиеся к законам Вревского математические выражения предусматривают идеальное поведение паровой фазы.

Термодинамическое обоснование законов Вревского рассмотрено в учебном пособии [10] и более подробно в монографии А. В. Сторонкина [30].

3.4.6. Дистилляционные процессы

Дистилляционные методы относятся к числу древнейших методов очистки веществ самой различной природы, они включают простую

перегонку, фракционную перегонку, ректификацию. В основе всех методов лежит различие в составах парообразной (газообразной) и жидкой фаз. Методы используются в лабораторной и промышленной практике для разделения жидких растворов на чистые компоненты и для очистки загрязненных веществ. Эффективность методов разделения зависит от различия между давлением пара разделяемых компонентов. Количественной характеристикой однократного акта испарения в процессе разделения веществ является упоминавшийся раньше *коэффициент разделения*, называемый иногда относительной летучестью:

$$\alpha = \left(\frac{x_2^{\text{п}}}{x_1^{\text{п}}} \right) / \left(\frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \right). \quad (3.43)$$

Если обе сосуществующие фазы ведут себя идеально, то

$$\alpha = p_2^{\circ} / p_1^{\circ}. \quad (3.44)$$

В выражениях для коэффициента разделения в случае двухкомпонентных систем принято компонентом 2 обозначать более летучий компонент, чтобы α было больше единицы ($\alpha > 1$). При рассмотрении многокомпонентных систем (см. табл. 3.2) соблюдать это правило для всех компонентов не представляется возможным. Рассмотрим данные, относящиеся к характерным примесям для свинца.

Т а б л и ц а 3.2

Давление пара свинца и характерных для него примесей (в Па) при температурах 1300 (в числителе) и 1400 К (в знаменателе)

Металл	Pb	Bi	Sb	Tl	In	Ag
p_{Me}	$\frac{265,3}{888,4}$	$\frac{354,7}{1205,0}$	$\frac{465,4}{1526,8}$	$\frac{1957,8}{5945,1}$	$\frac{9,25}{32,6}$	$\frac{2,16}{7,065}$
$\alpha^{\text{ид}}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{1,34}{1,35}$	$\frac{1,75}{1,72}$	$\frac{7,38}{6,69}$	$\frac{0,035}{0,037}$	$\frac{0,008}{0,008}$

Для свинца, получаемого из рудного сырья, сопутствующими примесями являются: висмут, сурьма, таллий, индий, а также кадмий, цинк, железо [31]. Кривые зависимости $\lg p_i = f(T)$ приведены на рис. 3.20. Как видно, методом отгонки под вакуумом достаточно надежно могут быть удалены примеси кадмия, цинка, в меньшей степени таллия. Эффективность очистки цинка от примесей сурьмы и висмута должна быть довольно низкой.

Если идеальной является только паровая фаза, а в жидкой фазе наблюдаются отклонения от идеального поведения, что характерно для жидких металлических систем, выражение для коэффициента разделения α при симметричном нормировании активности и коэффициента активности компонентов примет вид:

$$\alpha = \frac{p_2^{\circ} \gamma_2}{p_1^{\circ} \gamma_1}. \quad (3.45)$$

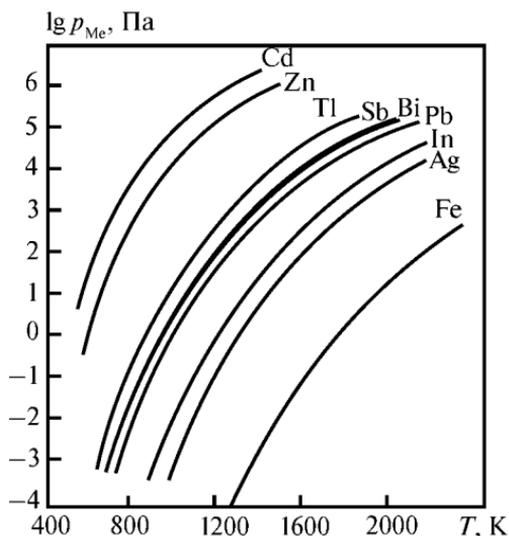


Рис. 3.20. Зависимость давления насыщенного пара металлов, сопутствующих свинцу при его получении из рудных материалов, от температуры

В примере со свинцом его условно можно считать растворителем, а все примеси растворенными веществами в предельно низких концентрациях. В этом случае для растворителя (компонент 1) при принятой нами системе нормирования $(\gamma_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1$, а для растворенного вещества (в двухкомпонентной системе) $(\gamma_2)_{x_2 \rightarrow 0} = \gamma_2^\infty$. Тогда уравнение (3.45) записывается так:

$$\alpha = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ} \gamma_2^\infty.$$

При наличии нескольких примесей коэффициент разделения рассчитывается для каждой из них по уравнению:

$$\alpha_i = \frac{p_i^\circ}{p_1^\circ} \gamma_i^\infty.$$

Простая перегонка. Простой или дифференциальной перегонкой (постепенным испарением) называется простейший процесс, когда образующийся в равновесии с жидкостью пар непрерывно отводится и конденсируется. Рассмотрим это на графике температура кипения—состав (рис. 3.21). В системе $A-B$ (1–2) наблюдается полная взаимная

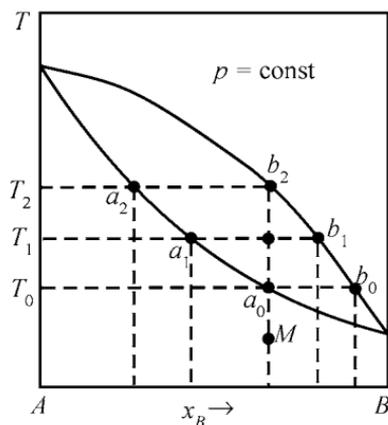


Рис. 3.21. Схема процесса перегонки (пояснения в тексте)

растворимость компонентов и не образуется азеотропа. Примем, что исходная смесь характеризуется точкой M , лежащей ниже кривых фазового равновесия. В этой точке система однофазная (жидкость), двухкомпонентная, при фиксированном давлении имеет две степени свободы ($k = 2, f = 1, s = 2$). При нагревании жидкости до температуры T_0 в фигуративной точке a_0 , лежащей на кривой зависимости температуры кипения от состава жидкости, $T^{\text{кип}} = f(x_B^*)$, давление пара смеси достигает внешнего давления, жидкость закипает, появляются первые пузырьки пара, характеризуемые точкой b_0 , лежащей на кривой зависимости температуры кипения от состава пара, $T^{\text{кип}} = f(x_B^{\text{II}})$. В точках a_0 и b_0 система имеет в равновесии две фазы, число степеней свободы уменьшается до одной. Поскольку содержание компонента B , в паре больше, чем в жидкости исходного состава, то в процессе кипения содержание этого компонента в растворе уменьшается, температура кипения возрастает.

При температуре T_1 составы равновесных жидкой и парообразной изменяются: состав жидкой фазы соответствует ординате, проходящей через точку a_1 , а состав паровой фазы – точке b_1 .

При температуре кипения T_2 система представлена фигуративной точкой a_2 , лежащей на кривой жидкости и точкой b_2 , лежащей на кривой пара. Таким образом, содержание летучего компонента в жидкости будет непрерывно уменьшаться и можно достичь смещения точки состава жидкости практически к началу координат, т. е. добиться получения почти чистого труднолетучего компонента A , освобожденного от низкокипящих примесей. Получить чистый легколетучий компонент B при простой перегонке не удастся. Высококипящего компонента A также получается очень мало, так как основная часть раствора уходит при перегонке в виде промежуточной фракции.

Простую перегонку можно рекомендовать для применения лишь при очень большой разнице в составах жидкости и пара, в первом приближении это разница видна из сопоставления температур кипения чистых компонентов. Можно применять простую перегонку при очистке вещества от небольшого количества примесей или, когда не

требуется очень высокой чистоты получаемых продуктов. В лабораторных условиях простая перегонка позволяет очистить такие металлы, как магний, кадмий от трудно летучих примесей, которые остаются в «донном остатке».

Фракционная перегонка. Фракционная перегонка в системах без азеотропов заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации. Пусть компонент 2 имеет меньшую температуру кипения, чем компонент 1, является более «летучим». Примем, что исходный раствор имеет состав $x_2^{ж(1)}$, равновесный с ним пар имеет состав $x_2^{п(1)}$, пар обогащен компонентом 2. Будучи полностью сконденсирован, пар дает жидкость состава $x_2^{ж(2)}$, причем $x_2^{ж(2)} > x_2^{ж(1)}$. Равновесный с жидкостью этого состава пар $x_2^{п(2)}$ будет еще богаче компонентом 2. В результате многократного повторения последовательных процессов однократного испарения может быть достигнуто практически полное выделение легколетучего компонента из раствора. Число таких процессов, необходимое для получения низкокипящего вещества в чистом виде, зависит от того, насколько велико различие в составах жидкости и пара. Чем дальше отстоит кривая равновесия жидкость–пар от диагонали, соответствующей равенству составов фаз, тем меньше «ступенек», характеризующих однократные процессы испарения между кривой и прямой.

Однако труднолетучий компонент в чистом виде путем фракционной перегонки выделен быть не может. Это существенно ограничивает возможности ее применения в лабораторной и технологической практике. Задача разделения компонентов решается с помощью процесса *ректификации* – сложного неравновесного процесса, в ходе которого происходит непрерывный обмен веществом между находящимися в постоянном контакте потоками жидкости и пара. В промышленных условиях процесс реализуется в аппаратах, называемых *ректификационными колоннами*. В них пар от кипящего раствора поднимается вверх и встречает на своем пути стекающую вниз жидкость, называемую *флегмой*. При этом пар обогащается более летучим, а жидкость менее летучим компонентами. Рассмотрение процесса ректификации не входит в нашу задачу.

3.4.7. Критерий согласованности термодинамических данных для двухкомпонентных систем

Исходя из общих термодинамических соотношений для двухкомпонентных систем легко вывести критерий взаимной согласованности термодинамических данных, иногда называемый в литературе критерием Редлиха–Кистера. Для интегральной молярной избыточной энергии Гиббса можно записать:

$$\Delta G^{\text{изб}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2).$$

Дифференцирование этого уравнения ведет к выражению:

$$d\Delta G^{\text{изб}} = RT(x_1 d\ln \gamma_1 + x_2 d\ln \gamma_2 + \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2).$$

Согласно уравнению Гиббса–Дюгема (3.42) можно записать: $x_1 d\ln \gamma_1 + x_2 d\ln \gamma_2 = 0$. С учетом этого получаем:

$$\frac{d\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1.$$

Интегрирование в пределах от $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$ приводит к следующему результату:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{d\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0. \quad (3.46)$$

Выражение (3.46) и представляет собой критерий взаимной согласованности данных о коэффициентах активности компонентов двойной системы. Величина $\Delta G^{\text{изб}}$ при верхнем и при нижнем пределах интеграла в уравнении (3.46) равна нулю. Проверка взаимной согласованности данных может быть выполнена графически (рис. 3.22). Если справедливо уравнение (3.46), то заштрихованные площади выше и ниже горизонтальной линии должны быть равновеликими.

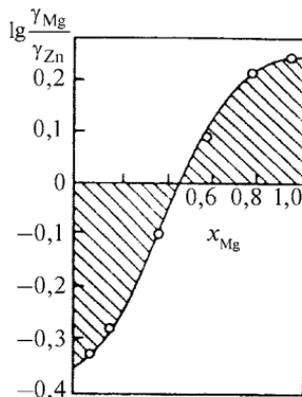


Рис. 3.22. Проверка согласованности экспериментальных данных по уравнению (3.46) для системы магний–цинк в жидком состоянии

3.5. Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в однофазных двухкомпонентных системах

Использование термодинамических данных о фазах переменного состава при компьютерных расчетах фазовых диаграмм, равновесий жидкость-пар и в других случаях требует аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций, характеризующих процесс смешения. Существуют различные способы описания концентрационной зависимости термодинамических функций, но нужно четко представлять возможности того или иного метода моделирования в зависимости от характера взаимодействия между компонентами.

Можно выделить две основных группы математических моделей. К первой и наиболее распространенной группе относятся модели, в основе которых лежит формальная аппроксимация термодинамических свойств, параметры модели не имеют конкретного физического смысла (модели, реализующие среднеквадратичное приближение и приближение с помощью сплайн-функций). К второй группе относятся модели, параметрам которых придается определенный физический смысл (модель регулярного раствора и все ее усложнения, модели идеального или регулярного ассоциированных растворов).

Независимо от применяемой модели весьма важна оценка надежности исходных экспериментальных данных. Для характеристики надежности практикой выработан ряд критериев: авторская оценка точности измерений, воспроизводимость данных и их самосогласование. Объективная оценка надежности данных при высокотемпературных исследованиях всегда сложна, должна в каждом отдельном случае учитывать весь комплекс возможных ошибок, требует определенного опыта и интуиции. Последние факторы представляются нам особенно выжными. Термодинамические исследования с получением данных справочного характера должны производиться только в специализированных лабораториях с участием специалистов высокой квалификации.

Следует иметь в виду, что применение математических методов усреднения совокупности имеющихся исследований той или иной системы далеко не всегда приводят к желаемому результату, так как при такой обработке могут исчезнуть, сгладиться характерные локальные особенности, присущие концентрационной зависимости парциальных молярных термодинамических функций рассматриваемой системы.

При разработке математических моделей преследуются следующие основные цели:

- получение точной информации о любой термодинамической функции системы в пределах изученных составов и температур;
- при необходимости хранение информации в соответствующих справочных системах, банках данных и т. п.;
- экстраполяция термодинамических свойств в области составов и температур, для которых нет экспериментальных данных;
- выявление и изучение закономерностей образования и особенностей структуры изучаемой фазы переменного состава.

Для достижения этих целей модель должна обеспечивать качественное описание исходных экспериментальных данных. К приближающим функциям должны предъявляться следующие основные требования: невязки с экспериментальными данными не должны превышать погрешности измерений, число последовательных невязок с одинаковыми знаками и число изменений кривизны приближающей функции должны быть минимальными. По физическому смыслу функции смещения в области гомогенности должны быть гладкими, непрерывными с непрерывными производными, но могут иметь особенности. Все это приводит к существенным трудностям при выборе той или иной математической модели. Чаще всего используют полиномиальную зависимость, стараясь использовать полином возможно более низкой степени. Однако при небольшом числе коэффициентов в аппроксимирующей формуле может не быть адекватного описания набора исходных данных. Рассмотрим различные способы аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций применительно к жидким

металлическим системам, хотя в целом рассматриваемые полиномы такого ограничения не имеют и могут применяться к другим объектам.

Уравнение Редлиха–Кистера (O. Redlich, A. Kister). В последние годы получила распространение полиномиальная зависимость, предложенная еще в 1948 г. для описания равновесий жидкость–пар в двойных и тройных системах, образованных органическими соединениями [32] и примененная позднее для жидких металлических систем [33]:

$$Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = x_1 x_2 \left[b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]$$

или эквивалентно этому

$$Q = x_1 x_2 [b + c2(x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2 + \dots].$$

В свою очередь

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

При постоянных давлении и температуре в соответствии с известными соотношениями между парциальными и интегральными величинами в двойных системах [5] получаем

$$\ln \gamma_1 = Q + (1 - x_1) \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p},$$

$$\ln \gamma_2 = Q - x_1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p}.$$

При описании концентрационной зависимости Q -функции, как правило, достаточно первых трех членов разложения, как это сделано выше. В таком случае:

$$\ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 \left[b + c(4x_1 - 1) + d(12x_1^2 - 8x_1 + 1) \right], \quad (3.47)$$

$$\ln \gamma_2 = (1 - x_1)^2 \left[b + c(4x_1 - 3) + d(12x_1^2 - 16x_1 + 5) \right]. \quad (3.48)$$

При $x_1 \rightarrow 0$ и $x_1 \rightarrow 1$ получаем:

$$\ln\gamma_1^\infty = b - c + d, \quad \ln\gamma_2^\infty = b + c + d. \quad (3.49)$$

Предельные значения коэффициентов активности γ_1^∞ и γ_2^∞ для многих систем представляют интерес для технологической практики. Уравнение Редлиха–Кистера в равной степени хорошо описывает концентрационную зависимость термодинамических функций в системах с положительными, отрицательными и знакопеременными отклонениями от идеального поведения.

Уравнение Вильсона (G.M. Wilson). Уравнение, ранее применявшееся только для систем с органическими веществами, имеет малое число коэффициентов и для двойной системы может быть записано в следующем виде

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right], \quad (3.50)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right], \quad (3.51)$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = -RT \left[\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \right]. \quad (3.52)$$

Коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} оцениваются по экспериментальным значениям γ_1 и γ_2 при нескольких составах, для идеальной системы $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. При x_1 (или x_2) стремящихся к нулю, коэффициенты γ_1 (или γ_2) приближаются к своим предельным значениям γ_1^∞ (или γ_2^∞). Коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} положительны при любом характере отклонений от идеального поведения, зависят от температуры. При положительных отклонениях рассматриваемой двойной системы от идеального поведения $0 \leq \Lambda \leq 1$, а при отрицательных $\Lambda > 1$. Имеются указания, что уравнение Вильсона хорошо описывает концентрационную зависимость γ_1 и γ_2 лишь при умеренных отклонениях от идеального поведения, лучшие результаты получаются при положительных отклонениях [34].

К числу двухпараметрических уравнений относятся также уравнения Маргулеса (M. Margules), Ван Лаара (J. J. Van Laar), Хайры (J. P. Haira):

$$Q = x_1 x_2 (x_1 A_{21} + x_2 A_{12}), \quad (3.53)$$

$$Q = x_1 x_2 \frac{A_{12} A_{21}}{(x_1 A_{12} + x_2 A_{21})^2}, \quad (3.54)$$

$$Q = \alpha x_1 (1 - x_1) e^{bx_1}. \quad (3.55)$$

Уравнения Крупковского (А. Krupkowski). Для описания концентрационной и температурной зависимости коэффициентов активности компонентов двойной системы предложены следующие выражения, взаимно связанные между собой соотношением Гиббса–Дюгема:

$$\ln \gamma_1 = \omega (1 - x_1)^m = \omega x_2^m, \quad (3.56)$$

$$\ln \gamma_2 = \omega \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right]. \quad (3.57)$$

Уравнение (3.57) получено подстановкой уравнения (3.56) в соотношение Гиббса–Дюгема и последующим интегрированием. Функции ω и m определяются из экспериментальных данных, относящихся к двойной системе, причем, как правило, коэффициент m не зависит от температуры. Оба коэффициента могут быть найдены с помощью графического построения. Из уравнения (3.56) получаем следующую зависимость:

$$\ln(\ln \gamma_1) = \ln \omega + m \ln(1 - x_1). \quad (3.58)$$

По оси ординат откладываем значение $\ln(\ln \gamma_1)$, по оси абсцисс – $\ln(1 - x_1)$. Тогда по углу наклона можно определить коэффициент m , а точка пересечения этой линии с осью ординат дает величину ω . Лучше эти уравнения пригодны для систем с положительными отклонениями от идеального поведения [35]. В этом случае значение m лежит в интервале от 1 до 2. Для систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения коэффициент m больше 2. Для учета температурной зависимости коэффициентов активности вводят дополнительный параметр k . Тогда уравнения (3.56) и (3.57) принимают вид:

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

$$\ln \gamma_2 = \frac{\omega}{T^k} \left[(1-x_1)^m - \frac{m}{m-1} (1-x_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right].$$

Из уравнений (3.56) и (3.57) непосредственно следует:

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = RT\omega x_2^m, \quad (3.58^*)$$

$$\Delta G_2^{\text{изб}} = RT\omega \left(x_2^m - \frac{mx_2^{m-1}}{m-1} + \frac{1}{m-1} \right), \quad (3.59)$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = RT\omega (x_2 - x_2^m)/(m-1). \quad (3.60)$$

Более детальный анализ уравнений Крупковского [35] показывает, что при $m=2$ уравнения (3.58*)–(3.60) принимают форму уравнений регулярного раствора. Уравнение (3.60) становится неопределенным при $m=1$, а $\Delta G_2^{\text{изб}}$ в случае $m < 1$ не имеет конечного значения при $x_2 = 0$. Анализ показывает, что уравнения (3.58*)–(3.60) можно применять только для значений $m > 1$. Величина $\Delta G_2^{\text{изб}}/\omega RT$ может изменяться от $1/(m-1)$ при $x_2 = 0$ до нуля при $x_2 = 1$. Предложенные Крупковским уравнения могут быть использованы лишь для систем, в которых парциальные молярные избыточные энергии Гиббса либо только положительны, либо только отрицательны.

Уравнения Бонье (E. Bonnier). Для описания концентрационной зависимости парциальной молярной энтальпии смешения ΔH_1 и логарифма коэффициента активности $\lg \gamma_1$ вполне пригодны простейшие степенные полиномы:

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^3 + \beta(1-x_1)^2,$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^4 + \beta(1-x_1)^3 + \gamma(1-x_1)^2,$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^5 + \beta(1-x_1)^4 + \gamma(1-x_1)^3 + \delta(1-x_1)^2,$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ – коэффициенты полиномов. Методом наименьших квадратов было обработано для металлических систем 116 зависимостей $\lg \gamma_1 = f(x_1)$ или $\Delta H_1 = f(x_1)$. В 55 случаях для систем с самым раз-

личным характером взаимодействия между компонентами полиномы третьей и четвертой степени в равной мере хорошо описывали концентрационную зависимость термодинамических функций. В 36 случаях предпочтительным оказался полином четвертой степени, в трех случаях применение полинома пятой степени приводило к некоторым улучшениям в описании кривых. В ряде случаев не удавалось добиться удовлетворительного описания имеющихся зависимостей [36].

Для большого числа жидких металлических систем [37] применяли для тех же термодинамических функций уравнение вида:

$$f(x_1) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_1^3 + a_4x_1^4. \quad (3.61)$$

Получено хорошее описание экспериментальных данных, особенно для $\lg \gamma_1 = f(x_1)$ (рис. 3.23, а), так как точность определения этой зависимости всегда выше, чем зависимости $\Delta H_1 = f(x_1)$ (рис. 3.23, б). Опыт показывает, что для систем со сложным характером взаимодействия

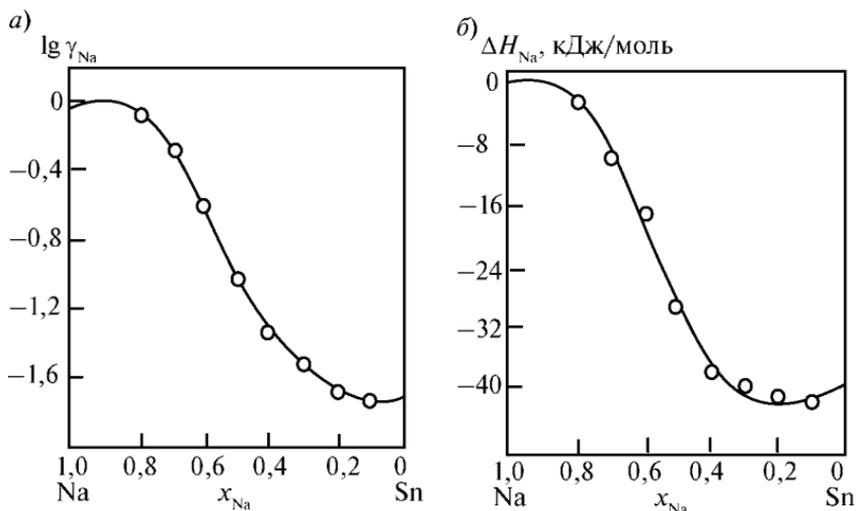


Рис. 3.23. Зависимость $\lg \gamma_{\text{Na}} = f(x_{\text{Na}})$ (а) и $\Delta H_{\text{Na}} = f(x_{\text{Na}})$ (б) для жидких сплавов системы натрий – олово (850 К): сплошная кривая – расчет по уравнению вида (3.61), точки – экспериментальные данные

между компонентами применение простейших полиномов особенно затруднительно в областях составов, прилегающих к чистым компонентам.

В ряде работ для металлических систем со сложным характером взаимодействия между компонентами в жидком состоянии применяли ортогональные функции, прежде всего алгебраические ортогональные полиномы. Выбираемые ортогональные функции должны приводить к выполнению закона Рауля при идеальном поведении системы, обеспечивать плавное изменение термодинамического свойства при изменении состава. Должны выполняться также зависимости, свойственные разбавленным растворам. Поскольку парциальные молярные величины двухкомпонентной системы связаны между собой соотношением Гиббса–Дюгема, следует при выборе ортогональных полиномов учитывать желательную простоту операций дифференцирования и интегрирования. Желательно также, чтобы первое или два первых слагаемых ортогональных функций описывали бы выражения для регулярного и субрегулярного растворов соответственно. Перечисленным условиям удовлетворяют полиномы Лежандра, которые являются строго ортогональными функциями в интервале $0 \leq x \leq 1,0$. Более подробно, со ссылками на оригинальные исследования это рассмотрено в справочнике [18] и в монографии [36]. Там же обсуждается применение для этих целей полиномов Чебышева.

Применение сплайн-функций. Трудности, возникающие при аналитическом описании термодинамических функций, в значительной мере связаны с нелокальным характером описания, они могут быть существенно уменьшены, если сузить интервал изменения параметров состояния сплава (уменьшить интервал составов).

При этом можно надеяться, что форма функциональной зависимости термодинамического свойства сильно упростится и станет универсальной. Именно исходя из этих предпосылок, целесообразно использовать сплайны, т. е. функции, составленные по определенной системе из кусков, каждый из которых является многочленом невысокой степени. Если на отрезке (a, b) задано n значений аргумента x :

$$a = x_1 < x_2 < \dots < x_n = b,$$

то кубическим сплайном называют функцию $S_p(x)$, которая является полиномом степени не выше третьей на каждом из отрезков $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ ($i = 1, 2, \dots, n-1$), непрерывна на отрезке $[a, b]$ вместе со своими первой и второй производными и удовлетворяет условию $S_p(x) = y_i$ ($i = 1, 2, \dots, n-1$).

В этом случае кубический сплайн $S_p(x)$ называется интерполирующим сплайном для функции $y = f(x)$. Кроме интерполирующих используют также сглаживающие сплайны, которые не проходят точно через заданные значения y_p , но наилучшим образом описывают ход функции $y = f(x)$. При этом максимальная невязка аппроксимации сплайном не должна превосходить погрешности эксперимента. Таким образом, для составления таблиц термодинамических функций по первичным экспериментальным данным целесообразно использовать сглаживающие сплайны, а для дальнейших расчетов с помощью этих таблиц – интерполирующие сплайны.

Применение сплайнов для описания концентрационной зависимости термодинамических функций подробно рассмотрено в работах [38, 39]. При построении кубических интерполирующих сплайнов

$$S_p(x) = y_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (3.62)$$

использовали сетки из десяти равноотстоящих узлов ($0,1 \leq x_i \leq 1,0$) с «шагом» по составу равным 0,10 молярной доли. Такой прием удобен для вычисления коэффициентов интерполирующих сплайнов на основании справочных данных – в справочниках обычно приводятся таблицы сглаженных данных именно с таким «шагом». Следует, однако, отметить, что для адекватного описания экспериментальных данных сплайнами требуется на участке $0,1 \leq x_i \leq 1,0$ меньшее количество равноотстоящих узлов (5–6). Если же отказаться от равноотстоящих узлов и перейти к их рациональному подбору, то число узлов, достаточное для описания системы с использованием интерполяционных сплайнов, будет еще меньше.

Применение сплайн-функций для сглаживания и интерполяции исходных экспериментальных данных с использованием вычислительной техники позволяет повысить точность вычислений, облегчает сопоставление экспериментальных данных, полученных разными исследователями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Жуховицкий А. А.* Физическая химия : учебник / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман . – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1976. – 543 с.
2. *Меншуткин Б. Н.* Пятидесятилетие эвтектики / Б. Н. Меншуткин // *Металлург.* – 1934. – № 7, С. 3–8.
3. *Бочвар А. А.* Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического состава / А. А. Бочвар. – М. ; Л. : ОНТИ, 1935. – 81 с.
4. *Ахкубеков А. А.* 125 лет понятию «эвтектика». Развитие представлений о природе эвтектики и ее современное состояние / А. А. Ахкубеков, Ж. М. Мамаева, С. М. Локьяева, А. А. Казиева // *Вестник Каб.-Балк. гос. ун-та. Серия Физич. науки.* – 2009. – Вып. 12, С. 30–32.
5. *Морачевский А. Г.* Прикладная химическая термодинамика : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 254 с.
6. Практикум по физической химии. Термодинамика : учеб. пособие / Е. П. Агеев [и др.]; под общ. ред. Е. П. Агеева и В. В. Лунина. – М. : Издат. центр «Академия», 2010. – 224 с.
7. *Герасимов Я. И.* Термодинамика растворов / Я. И. Герасимов, В. А. Гейдерих. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 184 с.
8. *Морачевский А. Г.* Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа / А. Г. Морачевский ; под общ. ред. академика Ю. С. Васильева. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 99 с.
9. *Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие / Н. В. Карякин. – М. : Изд. центр «Академия», 2003. – 463 с.
10. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство : учеб. пособие / под общ. ред. Б. П. Никольского. – 2-ое изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 880 с.
11. *Стромберг А. Г.* Физическая химия : учебник / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 7-е изд., стереотипное. – М. : Высшая школа, 2009. – 527 с.
12. *Новоселова А. В.* Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования / А. В. Новоселова. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 152 с.
13. *Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие / Б. Ф. Ормонт ; под общ. ред. В. М. Глазова. – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Высшая школа, 1982. – 528 с.
14. *Зломанов В. П.* P–T–x диаграммы двухкомпонентных систем / В. П. Зломанов ; под общ. ред. А. В. Новоселовой. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 152 с.

15. Глазов В. М. Основы физической химии: учеб. пособие / В. М. Глазов. – М. : Высш. школа, 1981. – 456 с.
16. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. Н. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1978. – 504 с.
17. Никольский А. Б. Химия : учебник / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. – СПб. : Химиздат, 2001. – 512 с.
18. Морачевский А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии : справ. изд. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Металлургия, 1993. – 304 с.
19. Николай Семенович Курнаков – основоположник физико-химического анализа. – Новосибирск : Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1960. – 36 с.
20. Аносов В. Я. Основные начала физико-химического анализа / В. Я. Аносов, С. А. Погодин. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1947 – 876 с.
21. Менделеев Д. И. Сочинения. В 25 т. Т. 4. Растворы / Д. И. Менделеев ; под общей ред. В. Е. Тищенко. – Л. : ОНТИ, Химтеорет, 1937. – 560 с.
22. Морачевский А. Г. Профессор Владимир Федорович Алексеев / А. Г. Морачевский // Очерки об ученых-химиках Санкт-Петербурга. XIX век и первая половина XX века. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2004. – 147 с.
23. Морачевский А. Г. Академик Дмитрий Петрович Коновалов / А. Г. Морачевский // Очерки об ученых-химиках. Вторая половина XIX века и XX век. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 108 с.
24. Морачевский А. Г. Профессор Иван Федорович Шредер / А. Г. Морачевский // Очерки о химиках России. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 155 с.
25. Герасимов Я. И. Курс физической химии. В 2 т. Т. 1 : учеб. пособие / Я. И. Герасимов [и др.]; под общей ред. чл.-корр. АН СССР, проф. Я. И. Герасимова. – М. : Госхимиздат, 1963. – 624 с.
26. Бажин Н. М. Термодинамика для химиков : учеб. пособие / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. – М. : Химия, 2000. – 408 с.
27. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М. : Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с. – (Серия «Классический университетский учебник»).
28. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики : учеб. пособие / Е. Н. Еремин. – 2-ое изд., испр. и доп. – М. : Высшая школа, 1978. – 391 с.
29. Морачевский А. Г. Профессор Михаил Степанович Вревский / А. Г. Морачевский // Очерки о химиках России. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 155 с.
30. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть 1 / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1967. – 447 с.

31. Козин Л. Ф. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский. – М. : Металлургия, 1991. – 224 с.
32. Равновесие между жидкостью и паром : [пер. с англ.] / Э. Хала [и др.]. – М. : ИЛ, 1962. – 438 с.
33. Морачевский А. Г. Термодинамические расчеты в трехкомпонентных системах / А. Г. Морачевский // Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования : сб. науч. тр. – Киев : Наукова думка, 1976.
34. Морачевский А. Г. Применение метода Вильсона при расчете термодинамических свойств жидких тройных металлических систем по данным о граничных двойных системах / А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов // Ж. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 7, С. 1071–1075.
35. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов : [пер. с англ.] / Е. Т. Туркдоган ; под общ. ред. проф. В. А. Григоряна. – М. : Металлургия, 1985. – 344 с.
36. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А. Г. Морачевский [и др.]. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2003. – 334 с.
37. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем : учеб. пособие / А. Г. Морачевский. – М. : Металлургия, 1987. – 240 с.
38. Дегтярев С. А. Применение сплайнов в термодинамике растворов / С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин // Математические проблемы фазовых равновесий : сб. науч. тр. – Новосибирск : Наука, 1983. – С. 53–83.
39. Морачевский А. Г. Применение сплайнов для описания термодинамических свойств жидких сплавов / А. Г. Морачевский, О. И. Воробьева, Е. А. Майорова // Физ.-хим. исследования металлургических процессов : межвуз. сб. – Свердловск : УПИ. 1985. – Вып. 13. С. 9–13.

4. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Способы изображения состава в трехкомпонентных системах

При изображении состава систем из трех компонентов (трехкомпонентные, тройные системы) используются методы, предложенные Гиббсом (1876 г.) и Розебумом (1894 г.). В обоих методах вершины равнос­тороннего треугольника соответствуют чистым веществам A , B и C . Стороны треугольника описывают составы двухкомпонентных систем $A + B$, $B + C$, $C + A$. Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Процентное содержание каждого из компонентов в тройной системе тем больше, чем ближе расположена рассматриваемая точка к соответствующей вершине. Метод определения состава по Гиббсу основан на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на каждую из сторон, равна высоте треугольника, которую принимают за 100 % (молярных или массовых). Состав тройной системы можно оценить на основании длин перпендикуляров, опущенных из точки p на стороны AB , BC и CA (рис. 4.1). Содержание компонента A в тройной смеси, определяемой точкой p , пропорционально длине перпендикуляра pa ,

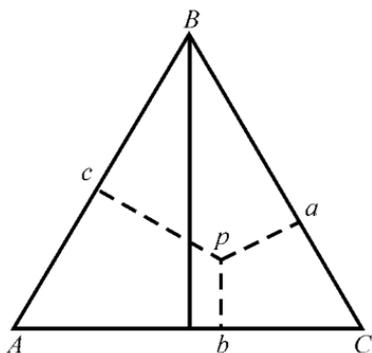


Рис. 4.1. Определение состава тройной системы по способу Гиббса

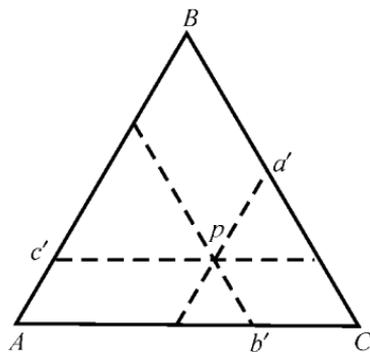


Рис. 4.2. Определение состава тройной системы по способу Розебума (второй способ Розебума)

содержание компонента B пропорционально отрезку pb , содержание компонента C определяется длиной перпендикуляра pc .

По одному из способов Розебума для определения состава системы используются отрезки трех прямых, параллельных сторонам треугольника, и проходящих от данной точки до пересечения с каждой из сторон треугольника (рис. 4.2). Сумма построенных таким образом отрезков для любой точки равностороннего треугольника равна длине его стороны:

$$pa' + pb' + pc' = AB = BC = CA.$$

Отрезок pa' позволяет определить содержание компонента A в точке p , отрезок pb' – компонента B , отрезок pc' – компонента C . Как и в способе Гиббса, каждая сторона концентрационного треугольника делится на 100 частей, одна часть соответствует одному проценту (молярному или массовому). При термодинамическом анализе трехкомпонентных систем следует пользоваться исключительно молярными процентами (или молярными долями). При технологических оценках допустимо пользование массовыми процентами.

Рассмотрим важнейшие особенности концентрационных треугольников, которые, естественно, не зависят от способа выражения состава:

– все точки, лежащие на прямых, параллельных одной из сторон треугольной диаграммы, отвечают системам с постоянным содержанием того компонента, который соответствует противоположной

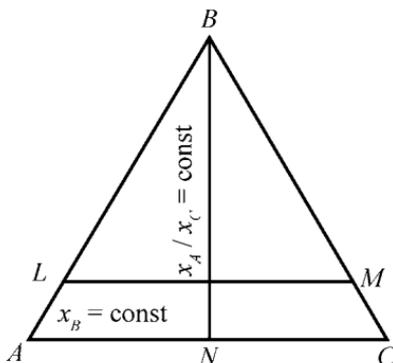


Рис. 4.3. Основные способы изменения состава в тройных системах

вершине треугольника, являются изоконцентрами этого компонента (рис. 4.3, линия LM);

– все точки, лежащие на прямых, проходящих через вершину треугольника, изображают системы с постоянным отношением концентраций двух других компонентов, отвечающих остальным вершинам треугольника (рис. 4.3, линия BN).

При экспериментальном исследовании физико-химических и термодинамических свойств трехкомпонентных систем следует обращать особое внимание на выбор изучаемых составов. Рекомендуемые схемы их расположения представлены на рис. 4.4. В схеме, представленной на рис. 4.4.а, все компоненты находятся в равном положении, рекомендуемые для исследования составы располагаются на пересечениях изоконцентрат компонентов. Расположение исследуемых составов по схеме 4.4.б особенно целесообразно, если экспериментально определяются те или иные свойства компонента 2, например, его давление пара, или применяется метод ЭДС, причем компонент 2 является потенциалобразующим. На рис. 4.4.в все точки располагаются на пересечениях секущих концентрационного треугольника.

В некоторых случаях, особенно при изучении растворимости двух солей с общим ионом в воде, целесообразно применять не равносторонний, а прямоугольный равнобедренный треугольник. Пусть в треугольнике ABC (рис. 4.5) вершины представляют собой фигуративные точки чистых компонентов. Если дана система, содержащая a % компонента A , b %

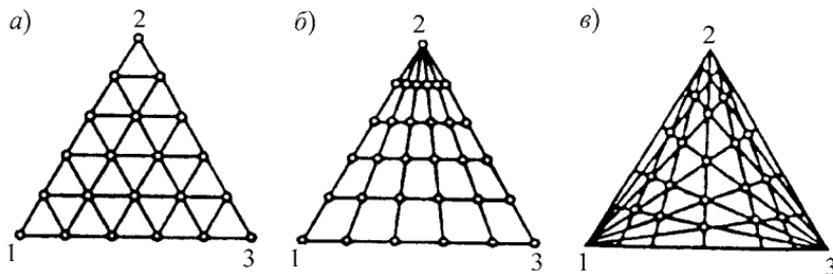


Рис. 4.4. Рекомендуемые схемы расположения составов при исследованиях трехкомпонентных систем

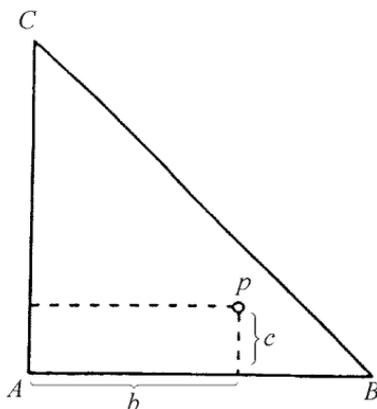


Рис. 4.5. Прямоугольная система координат для определения состава тройной системы (первый способ Розебума)

компонента B , c % компонента C , то приняв катет AB треугольника за ось абсцисс, другой катет AC – за ось ординат, а вершину A – за начало прямоугольной системы координат, откладывают b как абсциссу, а c как ординату. Таким образом, при этом способе две концентрации принимаются за координаты фигуративной точки p состава рассматриваемой системы. Наоборот, если дана точка p , то две концентрации находятся как ее координаты.

В системах типа вода–соль 1–соль 2 (соли с общим ионом) по сторонам AC и AB (катетам) откладываются концентрации солей. Начало координат соответствует чистому растворителю (воде).

4.2. Фазовые равновесия в простейших трехкомпонентных системах

Для изображения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем в конденсированном состоянии, а также при рассмотрении равновесий жидкость–пар, к плоскости концентрационного треугольника строят перпендикулярную ось, вдоль которой откладывают значения темпе-

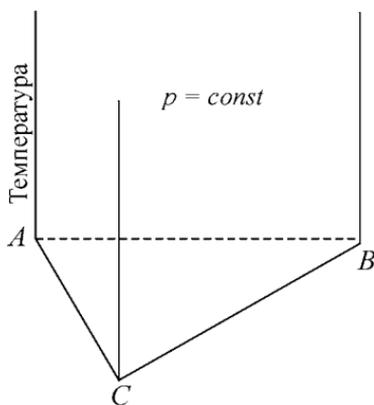


Рис. 4.6. Система координат при пространственном изображении диаграмм плавкости тройных систем при постоянном давлении

и температуры при постоянном давлении (рис. 4.6). В зависимости от характера взаимодействия между компонентами, эти диаграммы могут быть очень сложными, и ими трудно пользоваться при анализе фазовых превращений в тройных сплавах. Вместо пространственных диаграмм состояния широкое распространение получили сечения этих диаграмм вертикальными и горизонтальными плоскостями – политермические и изотермические разрезы, а также проекции этих диаграмм состояния на плоскость концентрационного треугольника. В рамках данного учебного пособия мы рассмотрим только в качестве примера некоторые простейшие фазовые диаграммы трехкомпонентных систем в конденсированном состоянии. Более подробные сведения о трехкомпонентных системах можно найти в учебном пособии А. М. Захарова [1], монографиях [2, 3].

4.2.1. Трехкомпонентные системы с простыми эвтектиками в граничных системах

Даже в этом простейшем случае пространственное изображение поверхности кристаллизации тройной системы довольно затруднительно, обычно ограничиваются проекцией диаграммы состояния системы на плоскость концентрационного треугольника, обозначив на ней положение эвтектических точек в двойных и тройной системе, линий пересечения поверхностей первичной кристаллизации компонентов *A*, *B* и *C* и ряд изотерм, т. е. наносят проекции линий пересечения изотермических плоскостей с поверхностью ликвидуса. На рис. 4.7 схематически изображена плоская диаграмма системы *A–B–C*, и на сторонах концентрационного треугольника расположены соответствующие диаграммы состояния граничных двойных систем. На концентрационном

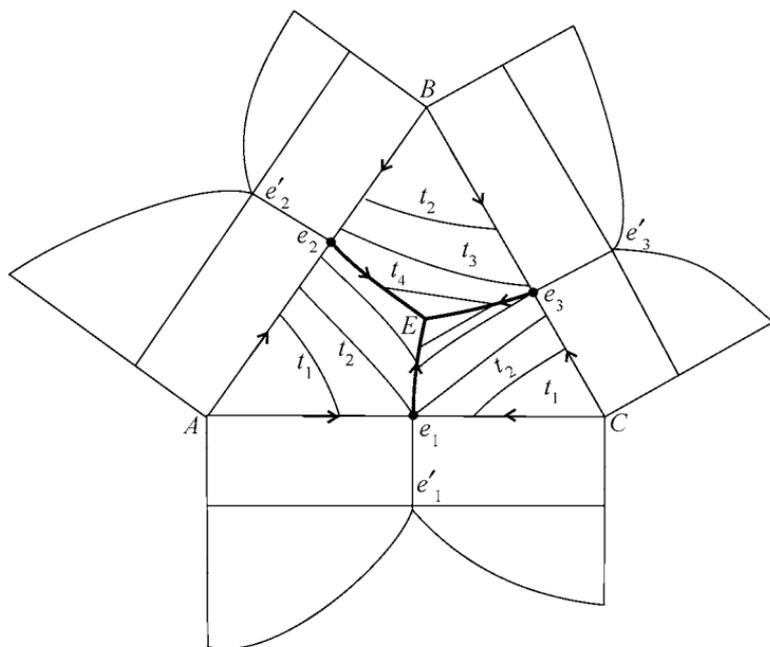


Рис. 4.7. Плоская диаграмма плавкости тройной системы с простой эвтектикой, приведены изотермы плавкости

треугольнике линии, разделяющие области первичной кристаллизации компонентов (разделительные линии) e_1E , e_2E и e_3E , изображены толстыми линиями, а изотермы тонкими линиями, причем у каждой изотермы указана соответствующая ей температура. Направления, по которым происходит снижение температуры, показаны стрелками на сторонах концентрационного треугольника и на разделительных линиях.

Будем считать, что трехгранная призма, представляющая собой пространственное изображение поверхности ликвидуса и всей диаграммы состояния тройной системы, разрезана по своим вертикальным боковым ребрам, а грани призмы повернуты до совмещения с плоскостью основания. Таким способом изображают плоские диаграммы состояния тройных систем с одновременным изображением диаграмм состояния граничных двойных систем.

Проведенные в каждой из трех областей первичной кристаллизации компонентов изотермы показывают составы жидкой фазы, которые находятся при указанной температуре в равновесии с соответствующей твердой фазой, т. е. насыщенные при данной температуре. Поэтому их называют линиями растворимости, насыщения или, точнее, линиями однократного насыщения. Линиями двоякого насыщения являются разделительные (пограничные) кривые e_1E , e_2E и e_3E .

На рис. 4.8 в качестве примера приведены хлоридная $\text{AgCl-PbCl}_2\text{-PdCl}_2$ и фторидная NaF-RbF-SrF_2 системы.

Некоторые трехкомпонентные металлические системы обладают уникальными физико-химическими свойствами. Так, например, эвтектическая композиция калий-натрий-цезий (в мол. %: 43,5–13,9–42,6) имеет самую низкую среди металлических жидкостей температуру кристаллизации, равную 195 К. Это обеспечивает максимально широкий температурный диапазон при использовании ее в качестве теплоносителя.

Применение правила фаз к такого рода системам не представляет трудностей. Поскольку мы рассматриваем конденсированные системы, не содержащие газовой фазы, давление следует принять постоянным и для трехкомпонентной системы правило фаз примет вид:

$$s = 4 - f.$$

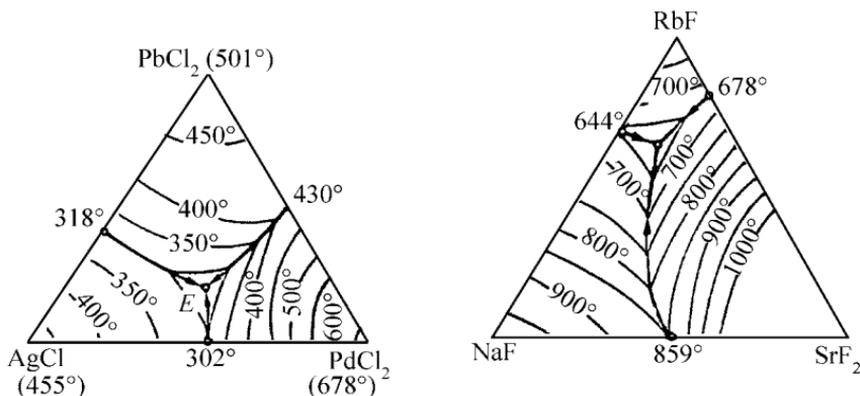


Рис. 4.8. Диаграммы плавкости типичных трехкомпонентных эвтектических систем (состав в экв. %)

В точке E (рис. 4.7) в равновесии находятся три твердых фазы и жидкая фаза, система является нонвариантной, на линиях e_1E , e_2E и e_3E в равновесии находятся по две твердых фазы и одна жидкая, имеется одна степень свободы, в полях первичной кристаллизации компонентов в равновесии находятся жидкая фаза и один из компонентов в твердом состоянии, число равновесных фаз уменьшается до двух, число степеней свободы равно двум. В однофазных областях (жидкая фаза выше поверхности ликвидуса) система имеет три степени свободы.

4.2.2. Трехкомпонентные системы с образованием конгруэнтноплавящегося соединения в одной из граничных систем

Рассмотрим случай, когда в одной из трех граничных систем образуется соединение, плавящееся конгруэнтно. Пусть дана система $A-B-C$, в которой в системе $A-C$ образуется соединение S , а системы $A-B$ и $B-C$ – эвтектические. Примем, что в жидком состоянии смешиваемость (растворимость) полная, а в твердом состоянии растворимость практически отсутствует. В этом случае систему $A-B-C$ можно трактовать как первичную, образованную двумя вторичными системами $A-S-B$ и $B-S-C$. Диаграмма первичной системы может быть разложена на диаграммы двух вторичных систем. Таким образом, на схематическом изображении диаграммы состояния тройной системы $A-B-C$ на плоскости (рис. 4.9) имеются две тройные эвтектические точки E_1 и E_2 , пять эвтектик двойных систем: e_1 в системе $A-B$, e_2 в системе $B-C$, e_3 в системе $A-S$, e_4 в системе $S-C$ и e_5 в системе $B-S$, шесть линий вторичного выделения (границ полей кристаллизации): E_1e_1 , E_1e_3 , E_1e_5 , E_2e_2 , E_2e_4 , E_2e_5 и четыре поля первичной кристаллизации: поле A ($Ae_3E_1e_1$), поле B ($Be_1E_1e_5E_2e_2$), поле C ($Ce_2E_2e_4$), поле S ($e_3E_1e_5E_2e_4$). Стрелки на граничных линиях и на сторонах треугольников указывают направление снижения температуры. Разделение треугольной диаграммы на две диаграммы вторичных тройных систем по терминологии Н. С. Курнакова называется *триангуляцией*. Остановимся еще на линии SB . С одной стороны, она отвечает двойной системе $S-B$, а с другой стороны – разрезу (или сечению) тройной системы $A-B-C$. Такие разрезы тройной

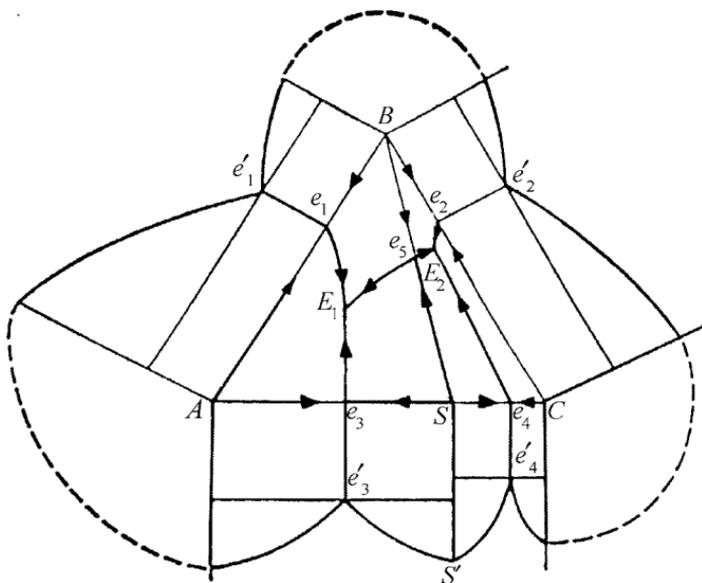


Рис. 4.9. Плоская диаграмма плавкости тройной системы с образованием плавящегося конгруэнтно соединения в одной из граничных двойных систем

системы носят название *квазибинарных* (псевдобинарных) разрезов или сечений. Пограничные кривые (кривые вторичного выделения, границы полей кристаллизации) бывают двух типов *срединные* и *боковые*. Если находящиеся в равновесии с жидкой фазой две твердые фазы содержат вместе все три компонента, то соответствующая пограничная кривая называется *срединной*; если же такие фазы содержат вместе лишь два компонента, то соответствующая пограничная кривая называется *боковой*. В рассматриваемом нами случае только E_1E_2 единственная срединная пограничная кривая, все остальные пограничные кривые – боковые.

Особо следует остановиться на точке e_5 – эвтектике двойной системы $B-S$, общей для вторичных тройных систем $A-B-S$ и $B-S-C$. На рис. 4.10 дано изображение этой точки в пространстве вместе с четырьмя сходящимися в ней линиями: Be_5 – ветвь ликвидуса системы $S-B$, отвечающая кристаллизации компонента B , Se_5 – ветвь ликвидуса той же системы, от-

вечающая кристаллизации соединения S , e_5E_1 и e_5E_2 – две ветви кривой выделения B и S . По линии Be_5 поверхность поднимается в двух противоположных направлениях, а по линии E_1E_2 , пересекающейся с линией Be_5S , поверхность опускается также в двух противоположных направлениях. Такие точки, представляющие собой пересечение двух лежащих на некоторой поверхности линий, причем на одной из этих линий эти точки являются самыми высокими, а на другой – самыми низкими, называются *перевальными* (седловинными) точками, или *точками Ван Рейна*.

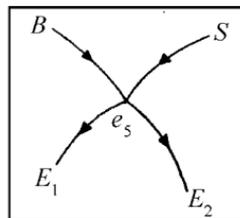


Рис. 4.10. Седловинная точка Ван Рейна на квазибинарном сечении диаграммы плавкости трехкомпонентной системы

Еще раз вернемся к прямой BS , соединяющей фигуративные точки двух кристаллических фаз – чистого компонента B и соединения S , образующегося в граничной системе $A-C$. Эта линия называется *соединительной прямой*. Относительно пересечения этой линией пограничной кривой в точке e_5 имеется следующее правило (правило Ван Рейна): соединительная прямая (в данном случае BS) пересекается с соответствующей ей пограничной кривой E_1E_2 в точке (в данном случае e_5), которая является температурным максимумом этой пограничной кривой. На рис. 4.9 прямая BS пересекается с пограничной кривой E_1E_2 в точке e_5 , которая является температурным максимумом кривой E_1E_2 .

Триангуляция в тройных системах. Если соединение S , образующееся в одной из граничных двойных систем, входящих в тройную систему $A-B-C$, плавится конгруэнтно, то независимо от того, плавится ли оно с диссоциацией в жидком состоянии или нет, система $A-B-C$ может быть разложена на две *вторичные системы* $A-B-S$ и $B-S-C$. Такое разбиение тройной системы (триангуляция) может быть произведено, если в системе образуется не одно, а два или больше соединений, состоящих каждое из двух компонентов системы. При этом два или больше соединений может образовываться как в одной из входящих в тройную систему двойных систем (например, в системе $A-B$ соединения AB , A_2B , AB_2 и т. д.), так и в различных граничных системах (например, соединения AB , BC , AC и т. д.).

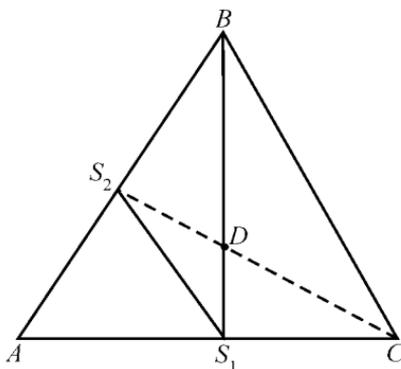


Рис. 4.11. Схема, иллюстрирующая метод триангуляции применительно к тройной системе с плавящимися конгруэнтно соединениями в двух граничных двойных системах (пояснения в тексте)

Триангуляция, т. е. разложение первичной тройной системы на вторичные, представляет общий метод физико-химического анализа, разработанный Н. С. Курнаковым с сотрудниками [2, 3]. Рассмотрим типичный пример. Пусть в системе $A-C$ образуется соединение S_1 , а в системе $A-B$ соединение S_2 . Легко выделить первую вторичную систему $A-S_1-S_2$ (рис. 4.11). Далее на диаграмме имеется четырехугольник S_1-S_2-B-C , который может быть разбит диагональю на два треугольника. Однако в этом случае возможны два варианта. При первом варианте разрез BS_1 (сплошная линия) будет квазибинарным, т. е. соединение S_1 будет образовывать с компонентом B двойную систему, а при втором варианте таким разрезом будет S_2C (пунктирная линия), т. е. соединение будет образовывать двойную систему с компонентом C . Разбивающую диагональ следует проводить таким образом, чтобы она соединяла фигуративные точки веществ, не вступающих в химическое взаимодействие, в «обменную» реакцию, а кристаллизация происходила бы как в обычной двойной системе.

Согласно способу Гюртлера [2] следует изучить микроструктуру сплава, отвечающего точке пересечения линий S_1B и S_2C (точка D). Если в твердом сплаве находятся фазы S_1 и B , то надо провести диагональ S_1B ,

а если находят фазы S_2 и C – то диагональ S_2C . Если известны термодинамические свойства соединений S_1 и S_2 , этот вопрос можно решить путем проведения соответствующих расчетов.

4.2.3. Трехкомпонентные жидкофазные системы с областями расслаивания

Системы с одной областью расслаивания. Рассмотрим основные элементы гетерогенного жидкофазного равновесия тройной системы $A-B-C$ при постоянных давлении и температуре, в которой имеется одна область расслаивания, прилегающая к стороне AC (рис. 4.12). Смесь исходного состава S_0 , как это видно из диаграммы, распадается на два равновесных слоя y_0 и y'_0 . Прибавление третьего компонента B ведет к перемещению фигуративной точки S_0 по лучевому разрезу секущей S_0B . При этом точке состава S_1 отвечают равновесные слои y_1 и y'_1 , точке состава S_2 – равновесные слои y_2 и y'_2 и т. д.

Кривая, на которой лежат составы равновесных смесей, $y_1, y_2, \dots, y'_1, y'_2, \dots$, носит название кривой взаимной растворимости (или: бинодали расслаивания, изотермы-изобары расслаивания).

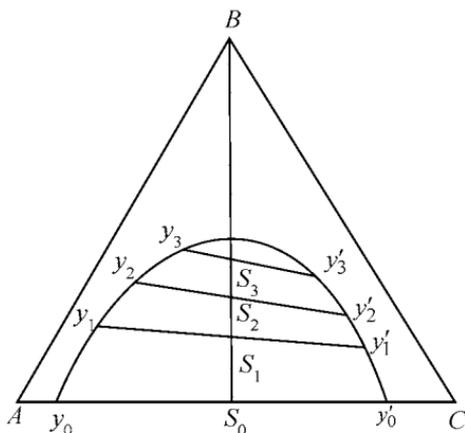


Рис. 4.12. Изотерма взаимной растворимости компонентов в системе $A - B - C$ (пояснения в тексте)

Ноды $y_1 - y'_1$, $y_2 - y'_2$ и т. д., соединяющие составы равновесных слоев, в общем случае не параллельны стороне AC . Условие параллельности – равное распределение компонента B между компонентами A и C . Это условие предполагает весьма близкую химическую природу компонентов A и C , что не реально для систем, имеющих область расслаивания.

Положение бинодали расслаивания практически не зависит от давления, но зависит от температуры. Преимущественно взаимная растворимость компонентов A и C растет с ростом температуры, что ведет к уменьшению области расслаивания в тройной системе $A-B-C$. В редких случаях, как нами ранее отмечалось в разд. 3.2, с ростом температуры взаимная растворимость уменьшается, соответственно уменьшается площадь двухфазной области в тройной системе.

Следует отметить, что прибавление к двойной системе $A-C$ компонента B , который смешивается с компонентами A и C во всех отношениях, формально ведет к такому же эффекту, как повышение температуры двойной системы $A-C$, если эта система имеет верхнюю критическую температуру расслаивания.

Подобного рода системы с областью расслаивания довольно широко распространены среди жидких тройных металлических систем и имеют большое значение для металлургической практики. Типичная металлическая система приведена на рис. 4.13.

К числу важных характеристик гетерогенных жидкофазных равновесий относится расположение нод. Установление каких-либо корреляций в их расположении позволяет значительно сократить трудоемкий эксперимент при построении кривой расслаивания в тройной системе. В качестве примера таких корреляций можно указать на правило Н. Д. Тарасенкова [2, 4], установленное на основании анализа экспериментальных данных о системах, образованных органическими соединениями, но применяющееся и при рассмотрении систем другой природы. Рассмотрим это правило на модельной схеме рис. 4.14.

В основе правила лежат чисто геометрические построения. Примем, что в системе $A-B-C$ компонент B распределяется между двумя фазами, одна из которых преимущественно содержит компонент A (точка E) и вторая фаза с преимущественным содержанием компонента C (точка F).

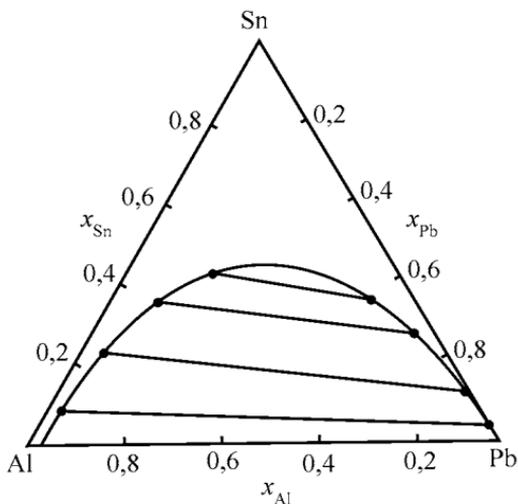


Рис. 4.13. Границы области расслаивания в системе алюминий – олово – свинец

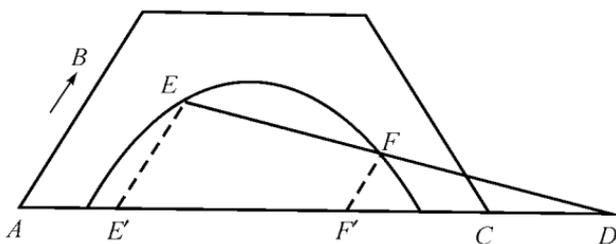


Рис. 4.14. Иллюстрация к применению правила Тарасенкова (пояснения в тексте)

Линия EF соединяет составы сопряженных фаз (нода). Содержание компонента B в сопряженных фазах определяется отрезками EE' (c_1) и FF' (c_2). Соответственно содержание компонента C в этих же точках определяется отрезками AE' (b_1) и AF' (b_2). Из подобия треугольников EDE' и FDF' следует:

$$\frac{FF'}{EE'} = \frac{DF'}{DE'}$$

где $EE' = c_1$; $FF' = c_2$; $DE' = k - b_1$; $DF' = k - b_2$; k – предполагаемая константа (абсцисса точки пересечения нод). Тогда получаем

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{k - b_2}{k - b_1} \quad \text{или} \quad k = \frac{c_2 b_1 - c_1 b_2}{c_2 - c_1}.$$

Термодинамический анализ жидкофазных равновесий в тройных системах, выполненный А. В. Сторонкиным, показал, что правило Тарасенкова выполняется лишь в частных случаях [5]. В монографии В. Я. Аносова с соавторами [2] рассмотрен ряд других эмпирических методов и аналитических корреляций, позволяющих оценивать положение бинодальной кривой в тройных жидких системах.

4.2.4. Тройные взаимные системы

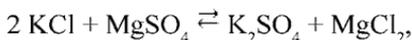
Взаимными называются системы, в которых может идти реакция обмена между соединениями, не имеющими общих ионов:



Системы, относящиеся ко второй группе, представляют большой интерес для технологической практики, лежат в основе целого ряда металлургических процессов (алюмотермия, магнийтермия, натрийтермия и т. п.). Их термодинамические характеристики и условия протекания соответствующих реакций подробно изучены, и рассматриваются во многих руководствах по получению металлов. С точки зрения гетерогенных равновесий и применения для их описания методов физико-химического анализа наибольший интерес представляют системы первой группы. На них мы кратко остановимся. Несмотря на то, что в реакции (I)

участвует четыре вещества, соответствующие взаимные системы при отсутствии растворителя относятся к трехкомпонентным системам, так как количества солей связаны уравнением равновесия, одна из четырех солей является продуктом взаимодействия трех остальных. Таким образом, мы имеем здесь случай, когда в системе число составных частей равно четырем, а число компонентов – трем.

Тройную взаимную систему в четверной системе, изображаемой в пространстве в виде тетраэдра, можно представить как секущую плоскость $AX-BX-BY-AY$, расположенную параллельно ребрам AB и XY , в которых соединений не образуется (рис. 4.15). Мы ограничимся рассмотрением только солевых систем, построенных по ионному типу. Эти системы обозначаются формулами, в которых слева от двух вертикальных черт стоят символы катионов, а справа – символы анионов; например формула $Na, K \parallel OH, Cl$ означает систему, состоящую из гидроксидов и хлоридов натрия и калия. Состав тройной взаимной системы чаще всего выражают через молярные долевые или процентные концентрации. При необходимости используют кратные (удвоенные, утроенные) значения молярных масс (моль-эквиваленты) в соответствии с реакцией обмена. Например, для системы $K, Mg \parallel Cl, SO_4$, в которой возможна реакция:



моль-эквивалент равен удвоенной молярной массе, пишется это K_2Cl_2 или $(KCl)_2$. Удвоение лишено какого-либо физического смысла, но оно нужно для графического изображения системы.

Для графического изображения состава тройной взаимной системы используется квадрат, в вершинах которого располагаются чистые компоненты. На концах каждой из диагоналей стоят формулы солей, не имеющих общих ионов: на концах одной диагонали AY и BX , на концах другой диагонали – BY и AX

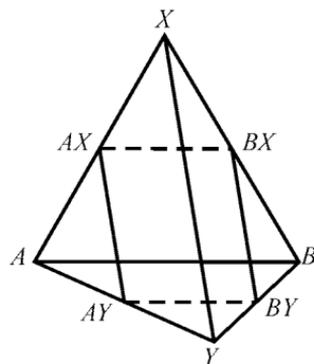


Рис. 4.15. Изображение тройной взаимной системы в виде секущей плоскости в четверной системе

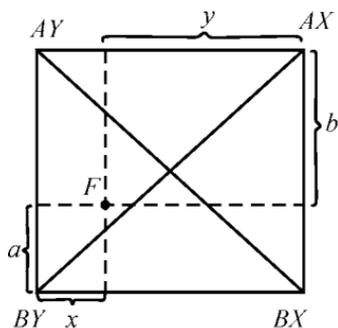


Рис. 4.16. Квадратная диаграмма составов тройной взаимной системы

(рис. 4.16). Ионный состав смеси в точке F , например, можно определить двумя путями – исходя из углов квадрата BY и AX . Зная ионный состав, легко перейти к молярным процентам солей. Более подробно это изложено в монографии [2].

Пространственная диаграмма состояния тройных взаимных систем строится по тому же принципу, как и для простых тройных систем. В данном случае на перпендикулярах к плоскости квадрата откладываются соответствующие температуры. Через полученные таким образом точки проводят плавные поверхности ликвидуса для тех или иных областей первичной кристаллизации.

Соответственно ниже располагаются поверхности солидуса. Получается пространственная диаграмма состояния, которая во многих случаях оказывается очень сложной. Однако преимущественно ограничиваются тем, что тройную взаимную систему представляют в справочной литературе в виде проекции поверхности ликвидуса на концентрационный квадрат с указанием только границ полей кристаллизации компонентов, образующихся соединений или твердых растворов, а также приводят изотермы плавкости. Иными словами, все делается так, как и у обычных тройных систем, только вместо концентрационного треугольника используется квадрат.

Простейшим типом тройных взаимных систем являются такие, в которых кристаллизуются только входящие в них соли в индивидуальном состоянии (не образуется соединений, твердых растворов, областей расщавивания). Типичные диаграммы изображены на рис. 4.17. Рассмотрим возможные варианты образования таких систем.

На рис. 4.17, a диаграмма тройной взаимной системы разбивается диагональю $AY-BX$ на диаграммы двух простых тройных систем: $BX-AY-AX$ и $BX-AY-BY$. В каждой из тройных систем имеются характерные для них элементы: тройные эвтектики E_1 и E_2 , пограничные кривые, поля кристаллизации. Поля кристаллизации вещества AY в обеих простых

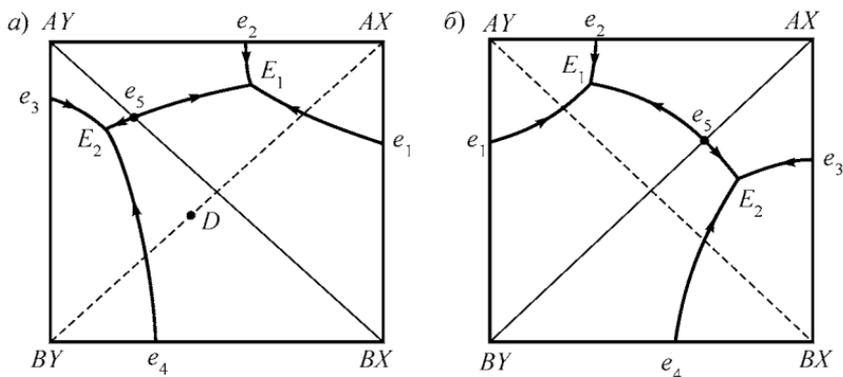


Рис. 4.17. Диаграмма состояния необратимо-взаимной системы со стабильными диагоналями $AY-BX$ (а) и $BY-AX$ (б)

тройных системах соединяются в одно поле. То же самое наблюдается для соединения BX . Таким образом, в тройной взаимной системе в этом случае имеются четыре поля первичной кристаллизации.

Сечение по диагонали $AY-BX$ (рис. 4.17, а) является квазибинарным. Напомним, что квазибинарными сечениями в простых тройных системах мы называли такие сечения, которые соответствуют двойной системе с выделением при кристаллизации исходных веществ или их соединений. Во взаимных системах квазибинарное сечение соединяет точки компонентов, кристаллизующихся преимущественно в индивидуальном состоянии. Пересекаясь с пограничной кривой, соединяющей две эвтектики взаимной системы (E_1 и E_2) квазибинарное сечение образует седловинную точку (e_5), ранее нами описанную. Седловинная точка является эвтектической для квазибинарного сечения и максимумом на пограничной кривой, пересекаемой этой диагональю взаимной системы. Диагональ, являющаяся квазибинарным сечением в тройной взаимной системе, по предложению А. Г. Бергмана (1897–1972), известного исследователя диаграмм состояния солевых систем, получила название *стабильной диагонали* [6]. Пара солей, фигуративные точки которых соединяет стабильная диагональ, называются *стабильной парой*. Смешением этих солей можно получить любой состав тройной взаимной системы, лежащий на стабильной диагонали.

Разрез по другой диагонали не дает двойной системы, получить смешением AX и BY состав, отвечающий фигуративной точке D (рис. 4.17, *a*), не представляется возможным. Системы, на диаграммах которых имеется квазибинарное сечение, в отечественной литературе принято называть *необратимо-взаимными*. На диаграммах необратимо-взаимных систем неинвариантные точки – эвтектики (E_1 и E_2) лежат по разные стороны от стабильной диагонали. На рис. 4.17, *b* также представлена необратимо-взаимная система со стабильной диагональю $AX-BY$, но с другим расположением эвтектик E_1 и E_2 .

Существуют фазовые диаграммы тройных взаимных систем, в которых нет квазибинарного сечения, их принято называть *обратно-взаимными* (рис. 4.18). Фигуративная точка p отвечает равновесию трех солей – AX , AY , BX с жидкой фазой, но в отличие от эвтектической точки здесь соль AX растворяется, а соли AY и BX выделяются. Хотя в обратно-взаимных системах нет стабильной диагонали, но есть стабильная пара солей, в данном случае AY и BX , которые выделяются в обеих неинвариантных точках (p и E). Таким образом, стабильная пара солей – та пара, которая присутствует в продуктах кристаллизации неинвариантных композиций.

Для понимания процессов, происходящих в тройной взаимной системе, а эти процессы могут быть очень сложными, необходимо прежде всего выявить стабильную пару солей, что определяет направление реакции обмена при кристаллизации. Академик Н. Н. Бекетов (1827–1911) в начале XX века на основании экспериментальных исследований теплот растворения нескольких пар солей до и после их сплавления пришел к выводу, что обменные процессы, протекающие в солевых системах в отсутствие растворителя, всегда являются экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла. Несколько позднее, в 1905–1907 гг. известный российский физико-химик, профессор Московского университета И. А. Каблуков (1857–1942), изучая

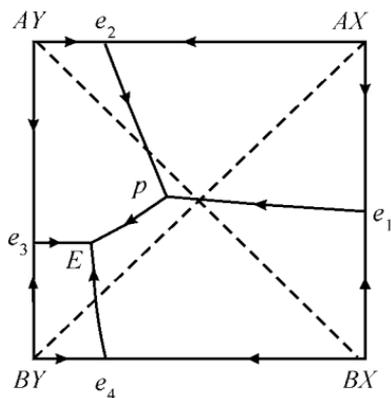


Рис. 4.18. Диаграмма состояния обратимо-взаимной системы

на основании экспериментальных исследований теплот растворения нескольких пар солей до и после их сплавления пришел к выводу, что обменные процессы, протекающие в солевых системах в отсутствие растворителя, всегда являются экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла. Несколько позднее, в 1905–1907 гг. известный российский физико-химик, профессор Московского университета И. А. Каблуков (1857–1942), изучая

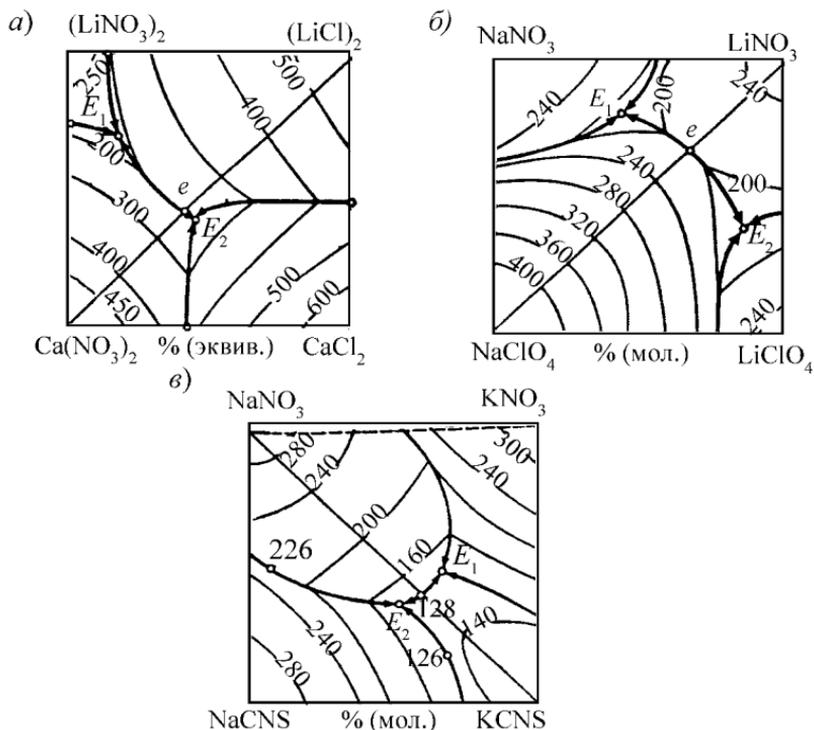


Рис. 4.19. Типичные диаграммы состояния тройных взаимных солевых систем (пояснения в тексте)

тепловые эффекты при «обменном разложении между азотнокислым серебром и галоидными солями калия в отсутствии растворителя», сформулировал правило: «обмен всегда совершается в сторону той пары солей, образование которой связано с наибольшим выделением тепла». Последующая проверка в более поздние годы этого правила на основании данных об энтальпиях образования индивидуальных солей в стандартных условиях в принципе подтвердило правило, но следует иметь в виду, что изменение энтальпии при обменной реакции часто сопоставимо по величине с суммой погрешностей стандартных энтальпий образования солей, участвующих в обменной реакции. А. Г. Бергман ввел термин «условный тепловой эффект» для обозначения изменения

энтальпии обменной реакции. Если речь идет о реакции $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$, то условный тепловой эффект рассчитывается так:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(AY) + \Delta_f H_{298}^\circ(BX) - \Delta_f H_{298}^\circ(AX) - \Delta_f H_{298}^\circ(BY).$$

Для того, чтобы реакция протекала слева направо и диагональ $AX-BY$ была стабильной, величина $\Delta_r H_{298}^\circ$ должна быть отрицательной, т. е. реакция должна протекать с выделением тепла, процесс должен быть экзотермическим. Были и другие попытки оценить направление обменной реакции на основании различных сведений об индивидуальных солях, участвующих в обменном процессе. Анализ этих попыток содержится в работе Н. К. Воскресенской [7], в монографии В. И. Михеевой [3]. Ряд реальных диаграмм плавкости тройных взаимных систем приведен на рис. 4.19.

В системе $\text{Ca, Li} \parallel \text{Cl, NO}_3$ диагональ $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-(LiCl)}_2$ стабильная, эвтектика (e) 265 °С. Поверхность ликвидуса состоит из полей LiCl , $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaCl_2 , LiNO_3 . Стабильная диагональ делит квадрат состава на два фазовых треугольника с эвтектиками при 230 °С (E_1) и при 260 °С (E_2) рис. 4.19, *a*.

В системе $\text{Li, Na} \parallel \text{NO}_3, \text{ClO}_4$ диагональ $\text{NaClO}_4\text{-LiNO}_3$ стабильная, поверхность ликвидуса состоит из четырех полей первичной кристаллизации: NaClO_4 , LiClO_4 , NaNO_3 , LiNO_3 . Эвтектика (e) 204 °С, эвтектики E_1 180 °С и E_2 162 °С (рис. 4.19, *б*).

В системе $\text{Na, K} \parallel \text{NO}_3, \text{CNS}$ диагональ $\text{NaNO}_3\text{-KCNS}$ стабильная, эвтектика (e) 128 °С. Поля кристаллизации: NaNO_3 , KCNS , KNO_3 , NaCNS (рис. 4.19, *в*).

4.3. Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких трехкомпонентных системах

4.3.1. Общие термодинамические соотношения в однофазных трехкомпонентных системах

Основные термодинамические соотношения в термодинамике фаз переменного состава не ограничены каким-либо числом компонентов и для тройных систем имеют вид:

$$G^M = x_1G_1 + x_2G_2 + x_3G_3, \quad (4.1)$$

$$x_1dG_1 + x_2dG_2 + x_3dG_3 = 0, \quad (4.2)$$

$$dG^M = G_1dx_1 + G_2dx_2 + G_3dx_3, \quad (4.3)$$

где G^M – интегральная молярная энергия Гиббса трехкомпонентной системы, G_1 , G_2 , G_3 – парциальные молярные энергии Гиббса отдельных компонентов. Аналогичным образом можно записать выражения для относительных термодинамических функций, например,

$$\Delta G^M = x_1\Delta G_1 + x_2\Delta G_2 + x_3\Delta G_3, \quad (4.4)$$

а также для избыточной энергии Гиббса:

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1\Delta G_1^{\text{изб}} + x_2\Delta G_2^{\text{изб}} + x_3\Delta G_3^{\text{изб}}, \quad (4.5)$$

$$x_1d\Delta G_1^{\text{изб}} + x_2d\Delta G_2^{\text{изб}} + x_3d\Delta G_3^{\text{изб}} = 0. \quad (4.6)$$

Соответственно из уравнения (4.6) для коэффициентов активности компонентов можно записать:

$$x_1d\ln\gamma_1 + x_2d\ln\gamma_2 + x_3d\ln\gamma_3 = 0. \quad (4.7)$$

Как известно, основные экспериментальные методы исследования термодинамических свойств трехкомпонентных систем позволяют определить парциальные молярные термодинамические характеристики, а соответственно активность и коэффициент активности, только одного из компонентов тройной системы. Для вычисления по этим данным интегральных термодинамических свойств тройной системы и парциальных молярных величин для двух других компонентов существует ряд методов, основанных на уравнениях (4.5) и (4.6).

Основное условие рациональной постановки опытов при изучении трехкомпонентных систем сводится к строго закономерному расположению исследуемых составов на концентрационном треугольнике, как это показано на рис. 4.4.

4.3.2. Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема в трехкомпонентных системах

Систематические исследования термодинамических свойств металлических трехкомпонентных систем начались около шестидесяти лет назад после появления работы Даркена [8–10], показавшего как при помощи уравнения Гиббса–Дюгема, зная парциальные молярные свойства одного из компонентов тройной системы, можно определить без каких-либо внетермодинамических допущений интегральные свойства системы и парциальные молярные термодинамические характеристики двух других компонентов. За стандартное состояние принимаются чистые компоненты.

Если из эксперимента, определяется парциальная молярная величина для компонента 2, то при пользовании методом Даркена следует изучать систему по секущим с постоянным отношением компонентов 1 и 3. Дифференцирование уравнения (4.5) по x_2 при постоянном отношении $x_1 : x_3$ и последующие преобразования с учетом уравнения (4.6), принимая во внимание, что $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, позволяют получить следующее выражение:

$$\Delta G_2^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_2} \right)_{\frac{x_1}{x_3}}. \quad (4.8)$$

Для последующих преобразований разделим все члены уравнения (4.8) на $(1 - x_2)^2$ и представим результат в следующем виде:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{1 - x_2} \right)}{\partial x_2} \right]_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1 - x_2)^2}. \quad (4.9)$$

Интегрирование уравнения (4.9) может быть осуществлено вдоль линии с постоянным отношением $x_1 : x_3$ двумя путями: от $x_2 = 0$ до x_2 и от $x_2 = 1$ до x_2 (рис. 4.20). Интегрирование по первому варианту приводит к выражению:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1-x_2) \left[\Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{\substack{x_1 \\ x_3}}. \quad (4.10)$$

Интегрирование в пределах от $x_2 = 0$ до x_2 , как это видно из уравнения (4.10), требует наличия данных о граничной двойной системе 1–3 ($\Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}}$). Можно избежать этого, выполняя интегрирование в пределах от $x_2 = 1$ до x_2 , как это показано на схеме (рис. 4.20), однако при этом резко снижается надежность расчета, так как вблизи $x_2 = 1$ как в граничных двойных системах 1–2 и 2–3, так и по разрезам тройной системы функция $\Delta G_2^{\text{изб}} / (1-x_2)^2$ имеет большую погрешность.

Расчетное выражение в этом случае имеет вид:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1-x_2) \left[\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{\substack{x_1 \\ x_3}} + \\ + x_1 \left[\int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{\Delta G_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_3=0} + x_3 \left[\int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1=0}. \quad (4.11)$$

Парциальные молярные величины для компонентов 1 и 3 определяются путем дифференцирования функций вида $\Delta G^{\text{изб}} = f(x_i)$ по разрезам $x_1 : x_2$ и $x_2 : x_3$. Расчетные уравнения имеют вид, аналогичный уравнению (4.8):

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_1} \right)_{\substack{x_2 \\ x_3}}, \quad (4.12)$$

$$\Delta G_3^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1-x_3) \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_3} \right)_{\substack{x_1 \\ x_2}}. \quad (4.13)$$

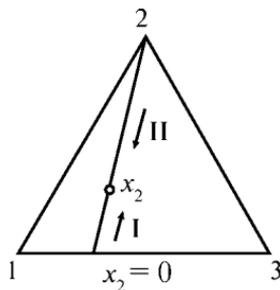


Рис. 4.20. Схема возможных путей интегрирования уравнения (4.9)

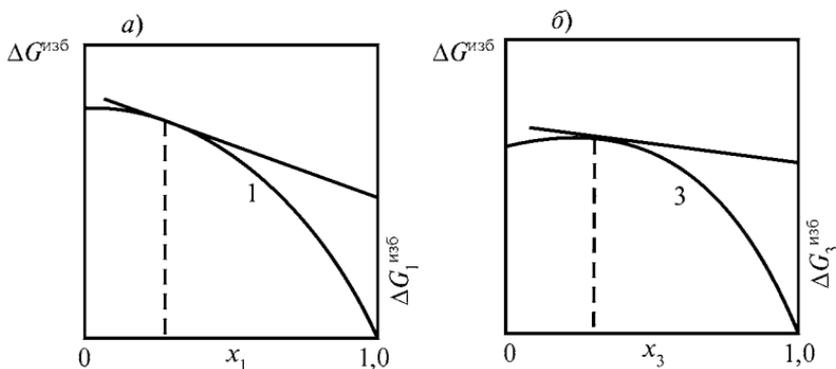


Рис. 4.21. Определение парциальных молярных свойств: *а* – компонента 1 по уравнению (4.12), *б* – компонента 3 по уравнению (4.13)

Обычно при нахождении величин $\Delta G_1^{\text{изб}}$ и $\Delta G_3^{\text{изб}}$ с помощью уравнений (4.12) и (4.13) применяют графический метод: правые части этих уравнений могут быть получены как отрезки на ординате, отсекаемые касательными линиями к кривым, выражающим зависимость $\Delta G^{\text{изб}}$ соответственно от x_1 и x_3 при постоянных отношениях $x_2 : x_3$ и $x_1 : x_2$ (рис. 4.21).

Графически термодинамические характеристики трехкомпонентных систем выражают в виде линий, соединяющих при данной температуре составы сплавов, обладающие равным значением той или иной термодинамической функции (изолинии интегральных или парциальных термодинамических свойств, изолинии активности компонентов).

Наряду с методом Даркена, наиболее распространенным при термодинамических расчетах, предложен еще ряд методов интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема для трехкомпонентных систем: методы Вагнера, Шумана, Гоккена, однако эти методы, хотя и приводят к результатам, согласующимся с методом Даркена, не получили заметного распространения. Математическая сторона методов Даркена и Вагнера подробно рассмотрена в учебном пособии [9], в монографии [11].

4.3.3. Приближенные методы расчета термодинамических свойств жидких трехкомпонентных металлических систем по данным о граничных двойных системах

В последние двадцать–тридцать лет получили распространение приближенные методы расчета термодинамических свойств жидких трехкомпонентных металлических систем на основании данных о граничных двойных системах. Эти методы с достаточной степенью полноты рассмотрены в учебном пособии [10], в меньшем объеме они обсуждаются в других изданиях [9, 11, 12]. Тем не менее, для цельности изложения мы посчитали целесообразным кратко рассмотреть те методы, которые получили наибольшее распространение. Все методы приближенных расчетов исходят из предпосылки, что основной вклад в величину интегрального термодинамического свойства интегральных молярных избыточной энергии Гиббса и энтальпии смешения вносят парные взаимодействия, ведущие к образованию в жидком сплаве ассоциатов, кластеров, группировок, состоящих преимущественно из разнотипных атомов. Роль тройных взаимодействий, как показал опыт расчетов, как правило, незначительна.

Расчетные методы делятся на две основные группы: расчеты на основе геометрических моделей и расчеты с помощью полиномиальных выражений. Отдельную группу составляют методы, базирующиеся на положении линий изопотенциалов компонентов в тройных системах. Геометрические модели для расчета интегральных термодинамических характеристик тройных систем делятся на *симметричные* и *асимметричные*. В соответствии со сложившейся в научной литературе практикой модели обозначаются по фамилии автора, их предложившего. Каждая геометрическая модель имеет свою расчетную формулу (алгоритм), причем для всех трех интегральных термодинамических функций $-\Delta G$, $\Delta G^{\text{изб}}$, ΔH форма алгоритма одна и та же. Поэтому при рассмотрении геометрических моделей все три термодинамические характеристики обозначим символом $\Delta\Phi$.

Симметричные геометрические модели. При применении симметричных моделей все три компонента системы являются равнозначными,

их нумерация, расположение секущих, на которых лежат расчетные составы, не сказываются на конечном результате. Мы кратко остановимся на методах Колера, Колинэ и Муггиану. Соответствующие им геометрические модели приведены на рис. 4.22.

Рассмотрим аналитическое обоснование модели Колера. Согласно ей величина интегрального молярного свойства тройной системы $\Delta\Phi$ может быть представлена в виде трех слагаемых:

$$\Delta\Phi = \phi_{12}x_1x_2 + \phi_{23}x_2x_3 + \phi_{31}x_1x_3. \quad (4.14)$$

В этом уравнении ϕ_{ij} – функция отношения концентраций компонентов тройной системы. Основное допущение метода сводится к тому, что величина ϕ_{ij} сохраняет постоянство вдоль всей соответствующей ей секущей, добавление третьего компонента не оказывает влияния на ее величину. Уравнение (4.14) для двойной системы, например системы 1–2, примет вид:

$$\Delta\Phi = \phi_{12} \cdot x'_1x'_2,$$

где x'_1 и x'_2 – молярные доли компонентов в двойной системе 1 – 2. Молярные доли компонентов в тройной системе, как обычно, обозначаем x_1, x_2, x_3 . Тогда: $x'_1/x'_2 = x'_1/(1-x'_1) = x_1/x_2$. Отсюда следует:

$$x'_1 = x_1/(x_1 + x_2) \quad \text{и} \quad \phi_{12} = \frac{\Delta\Phi_{12}(x_1 + x_2)^2}{x_1x_2}.$$

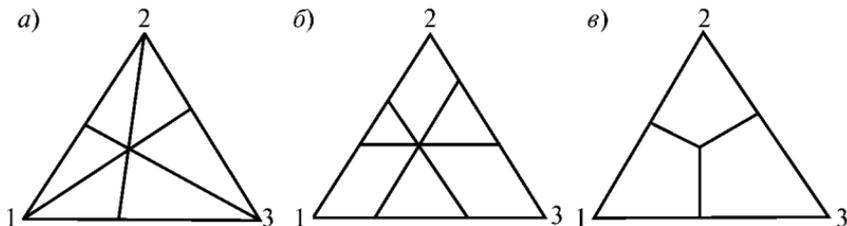


Рис. 4.22. Графические построения к симметричным расчетным моделям:
a – модель Колера, *б* – модель Колинэ, *в* – модель Муггиану

Аналогичного вида соотношения можно получить и для других секущих с постоянным отношением $x_1:x_3$ и $x_2:x_3$. С учетом изложенного расчетное уравнение Колера принимает вид, представленный в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1

Симметричные геометрические модели

Модель	Алгоритм
Колера	$\Delta\Phi = [\Delta\Phi_{12}]_{x_2} (x_1 + x_2)^2 + [\Delta\Phi_{23}]_{x_3} (x_2 + x_3)^2 + [\Delta\Phi_{31}]_{x_1} (x_1 + x_3)^2$
Колинэ	$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \left\{ \frac{x_2}{1-x_1} [\Delta\Phi_{12}]_{x_1} + \frac{x_3}{1-x_1} [\Delta\Phi_{13}]_{x_1} + \frac{x_1}{1-x_3} [\Delta\Phi_{13}]_{x_3} + \frac{x_2}{1-x_3} [\Delta\Phi_{23}]_{x_3} + \frac{x_1}{1-x_2} [\Delta\Phi_{12}]_{x_2} + \frac{x_3}{1-x_2} [\Delta\Phi_{23}]_{x_2} \right\}$
Муггиану	$\Delta\Phi = \frac{4x_2x_3}{(2x_2+x_1)(2x_3+x_1)} [\Delta\Phi_{23}]_{x_2'} + \frac{4x_1x_3}{(2x_1+x_2)(2x_3+x_2)} [\Delta\Phi_{13}]_{x_1'} + \frac{4x_1x_2}{(2x_1+x_3)(2x_2+x_3)} [\Delta\Phi_{12}]_{x_1''}$

По методу Коллера схема к расчету интегральной молярной избыточной энергии Гиббса трехкомпонентной системы приведена на рис. 4. 23.

Особенность модели Колинэ заключается в том, что в расчетное уравнение входят по два значения интегрального свойства от каждой из двойных систем. В принципе возможно выполнение расчетов отдельно по «левой» и «правой» комбинациям, как это показано на схеме (рис. 4.24).

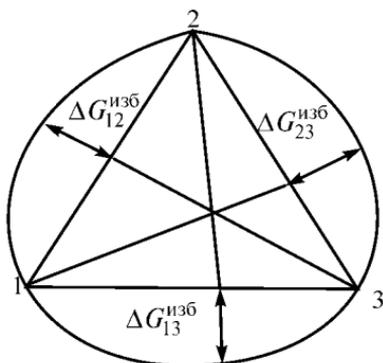


Рис. 4.23. Схема к расчету $\Delta G^{\text{изб}}$ трехкомпонентной системы по модели Колера

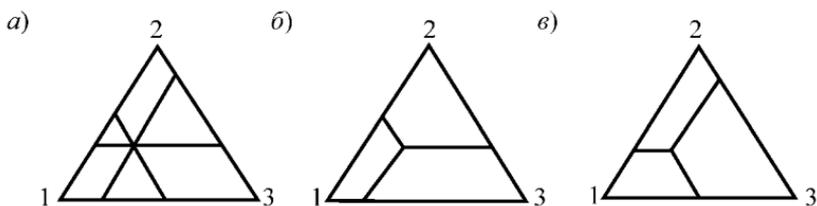


Рис. 4.24. Схема к расчету интегральных молярных термодинамических свойств трехкомпонентной системы по модели Колинз: *a* – расчет по шести составам двойных систем, *б* – расчет по трем составам («левая модель»), *в* – расчет по трем составам («правая модель»)

Для «левой» комбинации (рис. 4.24, б)

$$\Delta\Phi_{\text{л}} = \frac{x_2}{1-x_1} [\Delta\Phi_{21}]_{x_1} + \frac{x_1}{1-x_3} [\Delta\Phi_{13}]_{x_3} + \frac{x_3}{1-x_2} [\Delta\Phi_{23}]_{x_2}.$$

Для «правой» комбинации (рис. 4.24, в)

$$\Delta\Phi_{\text{п}} = \frac{x_3}{1-x_1} [\Delta\Phi_{13}]_{x_1} + \frac{x_2}{1-x_3} [\Delta\Phi_{23}]_{x_3} + \frac{x_1}{1-x_2} [\Delta\Phi_{12}]_{x_2}.$$

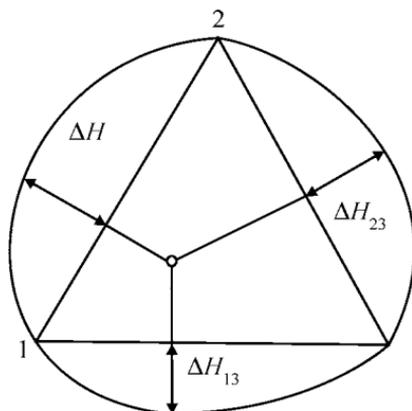


Рис. 4.25. Схема к расчету энтальпии смешения трехкомпонентной системы по модели Муггиану

Приведенное в табл. 4.1 значение $\Delta\Phi$ представляет собой полусумму указанных выше величин:

$$\Delta\Phi = \frac{\Delta\Phi_{\text{л}} + \Delta\Phi_{\text{п}}}{2}.$$

Расчетное выражение для геометрической модели Муггиану приведено в табл. 4.1. В дополнение к ней необходимо только расшифровать подстрочные индексы x'_2 , x'_1 , x''_1 , которые фигурируют в расчетной формуле:

$$x'_2 = x_2 + \frac{x_1}{2}, \quad x'_1 = x_1 + \frac{x_2}{2}, \quad x''_1 = x_1 + \frac{x_3}{2}.$$

Рис. 4.25 иллюстрирует применение модели Муггиану для расчета интегральной молярной энтальпии смешения тройной системы.

Асимметричные геометрические модели. В асимметричных моделях результат расчета зависит от принятого расположения компонентов относительно лучевого разреза, вдоль которого ведется расчет. Из числа асимметричных моделей наибольшее распространение получили сходные по виду алгоритма (табл. 4.2.) модели Бонье и Туа.

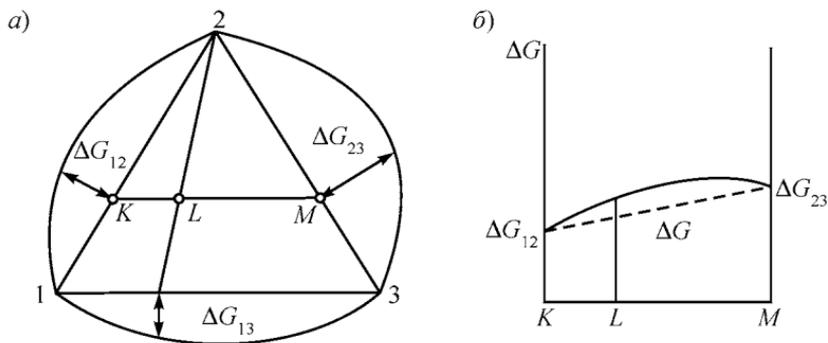


Рис. 4.26. Схема к расчету интегральной молярной энергии Гиббса трехкомпонентной системы с применением моделей Бонье и Тупа (пояснения в тексте)

Т а б л и ц а 4.2

Асимметричные геометрические модели

Модель	Алгоритм
Бонье	$\Delta\Phi = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta\Phi_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta\Phi_{23} \right]_{x_2} + (1-x_2) \left[\Delta\Phi_{13} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}$
Тупа	$\Delta\Phi = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \Delta\Phi_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta\Phi_{23} \right]_{x_2} + (1-x_2)^2 \left[\Delta\Phi_{13} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}$

Обе модели могут быть рекомендованы прежде всего в тех случаях, когда одна из граничных систем близка к идеальной или регулярной (например, система 1–3, рис. 4.26), а в двух других системы 1–2 и 2–3 наблюдаются выраженные отклонения от идеального поведения.

Рассмотрим схему расчета интегральной молярной энергии Гиббса. Функция ΔG наиболее удобна для расчета с применением геометрических моделей, так как во всех трех граничных двойных системах и в тройной системе всегда отрицательна. Для расчетов с применением геометрических моделей определенные трудности вызывают системы, в которых интегральные молярные свойства граничных систем имеют

разные знаки. Это сильно осложняет форму поверхности интегрального свойства тройной системы.

Для оценки величины ΔG тройной системы в точке L рассмотрим такую последовательность процессов: вначале образуются двойные сплавы в системах 1–2 (точка K), ΔG_{12} , и 2–3 (точка M), ΔG_{23} , а затем происходит их смешение с образованием сплава L . Суммарное изменение энергии Гиббса ΔG можно представить в виде

$$\Delta G = y_1 \Delta G_{12} + y_2 \Delta G_{23} + \Delta G',$$

где два первых слагаемых в правой части уравнения характеризуют вклады (долевое участие) граничных двойных систем 1–2 и 2–3 в образование тройного сплава по линии с постоянным содержанием компонента 2 (рис. 4.26, б, пунктир), а величина $\Delta G'$ учитывает участие в сплавообразовании системы 1–3 (взаимодействие компонентов 1 и 3). Если это взаимодействие невелико, то можно принять, что величина $\Delta G'$ линейно изменится вдоль секущей лучевого разреза с постоянным отношением $x_1 : x_3$:

$$\Delta G' = (1 - x_2) \Delta G_{13}.$$

Тогда расчетная формула для ΔG примет вид

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

Графическое построение в модели Тупа такое же, как и в модели Бонье (см. рис. 4.26). Однако это уравнение может быть получено путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема по методу Даркена, если предположить, что трехкомпонентная система ведет себя как регулярный раствор. Следует отметить, что метод Тупа можно использовать и для непосредственного расчета активности одного из компонентов тройной системы на основании данных об активности этого компонента в двух других системах. Расчетное уравнение для компонента 2 имеет вид:

$$\ln \gamma_2 = \left[\frac{x_1}{1-x_2} \ln \gamma_{2(1)} + \frac{x_3}{1-x_2} \ln \gamma_{2(3)} \right]_{x_2} + (1-x_2)^2 \left[\frac{\Delta G_{13}^{\text{изб}}}{2,303RT} \right]_{x_1/x_3}.$$

Здесь γ_2 – коэффициент активности компонента 2 в тройном сплаве, состав которого определяется молярными долями компонентов x_1 , x_2 и x_3 ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$) и лежит на пересечении изоконцентраты x_2 и лучевого разреза $x_1 : x_3$, $\gamma_{2(1)}$ – коэффициент активности компонента 2 в двойной системе 1–2 при составе x_2 , $\gamma_{2(3)}$ – коэффициент активности компонента 2 в двойной системе 2–3 при x_2 , $\Delta G_{13}^{\text{изб}}$ – интегральная избыточная энергия Гиббса системы 1–3 при соотношении компонентов равном $x_1 : x_3$.

Полиномиальные методы расчета термодинамических свойств трехкомпонентных систем. В основе ряда методов расчета термодинамических свойств тройных систем лежит полиномиальное представление исходных данных, относящихся к двойным системам. Наибольшее распространение получил уже упоминавшийся нами при рассмотрении двойных систем полином Редлиха–Кистера. Для трехкомпонентных систем полином Редлиха–Кистера принимает вид:

$$\begin{aligned}
 Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = & x_1 x_2 \left[b_{12} + c_{12} (x_1 - x_2) + d_{12} (x_1 - x_2)^2 + \dots \right] + \\
 & + x_2 x_3 \left[b_{23} + c_{23} (x_2 - x_3) + d_{23} (x_2 - x_3)^2 + \dots \right] + \\
 & + x_1 x_3 \left[b_{13} + c_{13} (x_1 - x_3) + d_{13} (x_1 - x_3)^2 + \dots \right] + \\
 & + x_1 x_2 x_3 (c_1 + d_1 x_1 + d_2 x_2).
 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Коэффициенты b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} в уравнении (4.15) относятся к соответствующим двойным системам, коэффициенты c_1 , d_1 , d_2 определяются по минимальному числу экспериментальных данных для тройной системы. Опыт показывает, что для жидких фаз различной природы вполне достаточно первых трех членов в правой части уравнения (4.15), определять коэффициенты c_1 , d_1 , d_2 нет необходимости. Таким образом, для расчета интегральной функции тройной системы оказывается достаточным только данных о двойных системах.

Если с помощью уравнения (4.15) определена зависимость Q -функции от состава тройной системы, то можно рассчитать парциальные

молярные энергии Гиббса и коэффициенты активности каждого из компонентов. Для трехкомпонентной системы:

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3. \quad (4.16)$$

Дифференцирование уравнения (4.16) ведет к выражению:

$$dQ = \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2 + \ln \gamma_3 dx_3 + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_3 d \ln \gamma_3. \quad (4.17)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема сумма трех последних слагаемых уравнения (4.17) равна нулю. Учитывая, что $dx_1 + dx_2 = -dx_3$, получаем

$$dQ = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} dx_1 + \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_3} dx_2. \quad (4.18)$$

Отсюда следует

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T, x_2} \quad \text{и} \quad \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_2} \right)_{T, x_1}. \quad (4.19)$$

Для расчета коэффициента каждого из компонентов можно использовать ряд очевидных соотношений:

$$\ln \gamma_3 = Q - x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} - x_2 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_3};$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} + \ln \gamma_3; \quad \ln \gamma_2 = \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_3} + \ln \gamma_3.$$

Уравнение (4.15) без тройных констант было использовано для расчета Q и соответственно $\Delta G^{\text{изб}}$ целого ряда жидких тройных металлических систем с различным характером взаимодействия между компонентами. Полученные с помощью метода Редлиха–Кистера величины хорошо согласуются с результатами интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема на основании экспериментальных данных и с расчетами с применением тех или иных геометрических моделей.

Основываясь на приведенных в третьей главе зависимостях, предложенных для двойных систем А. Крупковским, для трехкомпонентной системы можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{изб}} = & \frac{R\alpha_{12}}{T^{k_{12}-1}(m_{12}-1)} x_2 \left[1 - (1-x_1)^{m_{12}-1} \right] + \\ & + \frac{R\alpha_{23}}{T^{k_{23}-1}(m_{23}-1)} x_3 \left[1 - (1-x_2)^{m_{23}-1} \right] + \\ & + \frac{R\alpha_{13}}{T^{k_{13}-1}(m_{13}-1)} x_1 \left[1 - (1-x_3)^{m_{13}-1} \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Величины, α_{ij} , k_{ij} , m_{ij} характеризуют соответствующие граничные двойные системы, R – универсальная газовая постоянная.

Расчеты с помощью метода изопотенциалов. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, основной экспериментальный метод исследования термодинамических свойств трехкомпонентных систем (метод ЭДС) позволяет определить парциальные молярные величины только для одного из компонентов. Метод измерения давления насыщенного пара преимущественно используется для систем, содержащих один летучий компонент. В то же время из уравнений (4.1–4.3) видна взаимосвязь между парциальными молярными величинами компонентов тройной системы и эта взаимосвязь открывает дополнительные расчетные возможности.

Если принять, как это было сделано ранее, что из эксперимента определяется парциальная молярная энергия Гиббса компонента 2, то можно построить для этого компонента линию с постоянными значениями ΔG_2 (линию изопотенциала компонента 2), как это видно из рис. 4.27. Для всех составов тройной системы, лежащих на этой линии, уравнение (4.2) принимает вид:

$$x_1 d\Delta G_1 + x_3 d\Delta G_3 = 0, \quad (4.21)$$

что соответствует двойной системе 1–3, лежащей в основании концентрационного треугольника. Иными словами, по линии изопотенциала одного из компонентов (в данном случае компонента 2) тройная система уподобляется двойной при соответствующем отношении между молярными долями компонентов. На этих обстоятельствах основан метод

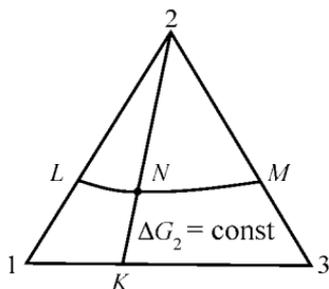


Рис. 4.27. Линия с постоянным значением парциальной молярной энергии Гиббса компонента 2 (линия «изопотенциала» компонента 2)

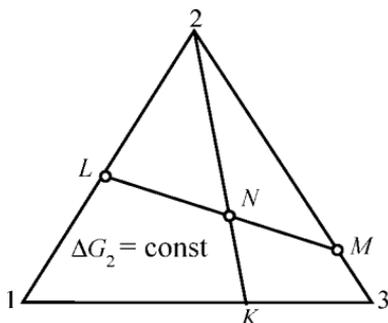


Рис. 4.28. Иллюстрация к применению метода изопотенциалов (пояснения в тексте)

расчета величин ΔG_1 и ΔG_3 . Схема расчета поясняется на рис. 4.28. Парциальная молярная энергия Гиббса компонента 1 в точке N , лежащей на линии изопотенциала компонента 2, может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta G_1(N) = \Delta G_1(L) + \Delta G_1(K),$$

где $\Delta G_1(L)$ – значение ΔG_1 в двойной системе 1–2 ($x_3 = 0$), в точке L ; $\Delta G_1(K)$ – значение ΔG_1 в двойной системе 1–3 ($x_2 = 0$) при соотношении $x_1 : x_3$, как и в точках N и K . Аналогичным образом можно записать выражение для расчета ΔG_3 в точке N :

$$\Delta G_3(N) = \Delta G_3(M) + \Delta G_3(K).$$

Имеется довольно большое число жидких металлических и иных систем, в которых в двух граничных системах (например, 1–2 и 2–3) наблюдается интенсивное взаимодействие между компонентами, а граничная система 1–3 характеризуется значительно меньшими отклонениями от идеального поведения. В такого рода системах линии изопотенциала компонента 2

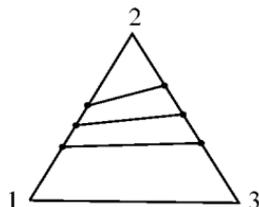


Рис. 4.29. Линии изопотенциалов компонента 2 при допущении их прямолинейности

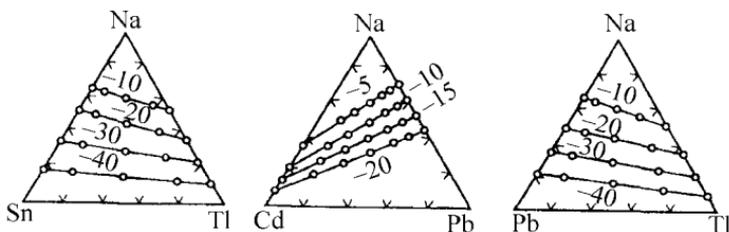


Рис. 4.30. Линии равных значений ΔG_{Na} (кДж·моль⁻¹) систем: олово – натрий – таллий (850 К), кадмий – натрий – свинец (698 К), свинец – натрий – таллий (850 К), точки – экспериментальные данные

являются практически прямыми линиями (рис. 4.29). В качестве примера таких систем на рис. 4.30 приведен ряд сплавов натрия.

Если сделать допущение о прямолинейности линий изопотенциалов, то появляется возможность расчета интегральных и парциальных термодинамических свойств тройной системы по данным о граничных двойных системах. Расчетное уравнение имеет вид:

$$\Delta G = [x_2 \Delta G_2 + x_1 (\Delta G_{1,x_3=0} + \Delta G_{1,x_2=0}) + x_3 (\Delta G_{3,x_1=0} + \Delta G_{3,x_2=0})] \Delta G_{2,x_1/x_3} \quad (4.22)$$

Результаты расчета интегральной молярной энергии Гиббса тройных систем методом изопотенциалов находятся в хорошем согласии с величинами, рассчитанными на основании экспериментального исследования тройных систем. На рис.4.31 такое сопоставление сделано для одной из тройных систем.

Если мы рассматриваем тройные металлические системы в области составов с преобладающим содержанием одного из компонентов, который условно назовем растворителем, или изучаем водные растворы двух солей в воде (H₂O–соль 1–соль 2), то предпосылка о линейности линий изопотенциалов одного из компонентов, принятого за растворитель, является вполне правомерной. Общее правило можно сформулировать так:

Предположение, что линии изопотенциалов одного из компонентов будут прямыми, можно распространить на все тройные системы, в которых два компонента достаточно активно взаимодействуют с

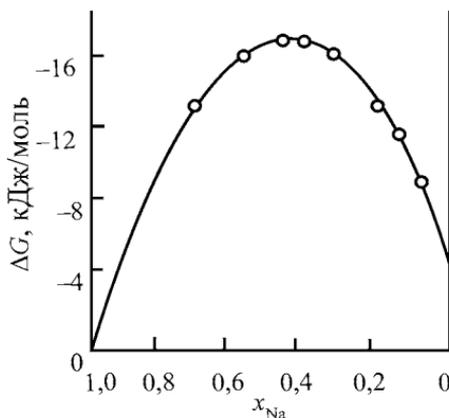


Рис. 4.31. Зависимость ΔG от содержания натрия в сплаве свинец – натрий – таллий ($x_{\text{Pb}} : x_{\text{Tl}} = 1 : 1$, 850 К). Кривая – расчет по экспериментальным данным методом Даркена, точки – расчет по данным о двойных системах методом изопотенциалов

третьим (растворителем) и слабо взаимодействуют (точнее, практически не взаимодействуют) между собой. Такого рода системы весьма часто встречаются среди жидких фаз самого различного происхождения: водно-солевые системы, солевые расплавы, жидкие металлические системы, органические жидкости.

Правило Здановского. На основании изучения большого числа водных растворов электролитов была установлена простая закономерность, получившая название правила Здановского: *при смешении изотнестических растворов разных электролитов, химически не взаимодействующих между собой, активность воды не изменяется*. Под *изотнестическими* понимаются растворы, давление пара воды над которыми одинаково. Иными словами, имеется большое число тройных систем $A(1) - B(2) - H_2O(3)$, в которых линии равных значений химических потенциалов воды в широкой области составов тройных систем остаются прямыми. Основным критерием выполнимости этого правила является

отсутствие химического взаимодействия растворенных веществ. Если обозначить m_1° и m_2° – моляльности компонентов в исходных двойных растворах, а m_1 и m_2 – моляльности тех же компонентов в образовавшемся смешанном растворе, то можно записать:

$$\frac{m_1}{m_1^\circ} + \frac{m_2}{m_2^\circ} = 1; \quad (4.23)$$

$$m_2 = m_2^\circ - \frac{m_2^\circ}{m_1^\circ} m_1. \quad (4.24)$$

При геометрическом представлении тройных систем, описываемых правилом Здановского, в прямоугольной системе координат (первый способ Розебома для изображения тройных систем) график зависимости $m_2 = f(m_1)$ является прямой линией, пересекающей оси координат в точках, соответствующих концентрациям компонентов в бинарных системах с одинаковой активностью растворителя (точки m_1° и m_2° растворитель – вода, рис.4.32). В дальнейшем выделился среди водных растворов особый класс электролитов, которые описываются правилом Здановского. Принцип аддитивности, лежащий в основе этого правила, был успешно применен также для расчета таких свойств электролитов, как плотность, теплоемкость, теплота растворения. Правило справедливо не только для растворов солей с одноименным анионом, как это первоначально предполагалось, а вообще для систем с указанными выше особенностями – с отсутствием взаимодей-

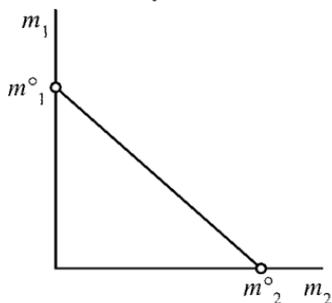


Рис. 4.32. Иллюстрация к применению правила Здановского

ствия между растворенными компонентами или с минимальным взаимодействием. При этом для выражения концентрации не обязательно пользоваться моляльностями, можно использовать молярные или массовые доли. При применении правила Здановского к жидким металлическим системам, если считать компонент 3 растворителем, на линиях его изоактивности в трехкомпонентной системе аналогично уравнению (4.23) должна выполняться зависимость:

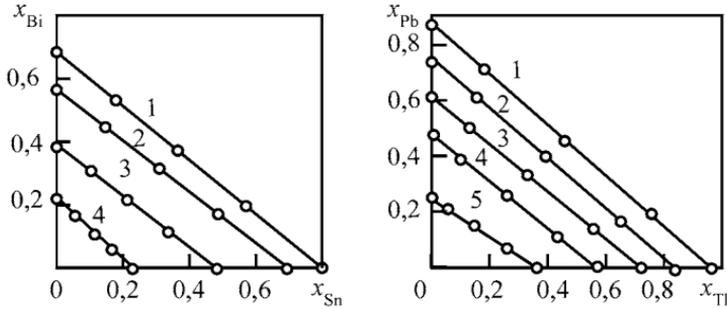


Рис. 4.33. Линии изоактивности кадмия a_{Cd} в системе висмут – кадмий – олово (698 К) и натрия в системе свинец – натрий – таллий (850 К) (a_{Cd} равна: 1 – 0,2, 2 – 0,4, 3 – 0,6, 4 – 0,8; a_{Na} равна: 1 – 0,00172, 2 – 0,00707, 3 – 0,0291, 4 – 0,120, 5 – 0,493)

$$\frac{x_1}{x_1^\circ} + \frac{x_2}{x_2^\circ} = 1. \quad (4.25)$$

Применимость правила Здановского для описания жидких металлических систем иллюстрируется построением линий изоактивности к двум системам: олово–висмут–кадмий и свинец–таллий–натрий. В первой из них растворителем является кадмий, во второй – натрий. Их активности определяются из эксперимента (рис. 4.33).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1990. – 240 с.
2. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1978. – 504 с.
3. Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе / В. И. Михеева. – М. : Наука, 1977. – 272 с.
4. Тарасенков Д. Н. Равновесие в тройных расслаивающихся системах / Д. Н. Тарасенков, А. М. Авенариус. – М. : Изд-во Военно-возд. академии им. Жуковского, 1945. – 42 с.

5. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Часть 1 / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1967. – 447 с.
6. *Бергман А. Г.* Химия расплавленных солей / А. Г. Бергман // *Успехи химии.* – 1936. – Т. 5. С. 1059.
7. *Воскресенская Н. К.* Современное состояние исследований термодинамических свойств солевых расплавов / Н. К. Воскресенская // *Физическая химия расплавленных солей и шлаков.* – М. : Metallurgizdat, 1962. – С. 43–53.
8. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов : [пер. с англ.] / К. Вагнер ; под общ. ред. А. А. Жуховицкого. – М. : Metallurgia, 1957. – 180 с.
9. *Морачевский А. Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем : учеб. пособие / А. Г. Морачевский. – М. : Metallurgia, 1987. – 240 с.
10. *Морачевский А. Г.* Прикладная химическая термодинамика : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 254 с.
11. *Электрохимические методы в термодинамике металлических систем / Морачевский А. Г. [и др.].* – М. : ИКЦ «Академкнига», 2003. – 334 с.
12. *Морачевский А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии : справоч. изд. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgia, 1993. – 304 с.

*Андрей Георгиевич МОРACHEВСКИЙ,
Елена Германовна ФИРСОВА*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией химической литературы

М. В. Макеева

Выпускающий *Т. С. Симонова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.

Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 12.11.14.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 10,08. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru