

**А.П. ШПАК, В.І. ЛИСОВ,
Ю.А. КУНИЦЬКИЙ, Т.Л. ЦАРЕГРАДСЬКА**

**“Термодинаміка
металів і сплавів”**

Навчальний посібник

Київ

«Академперіодика»

2002

Вступ

Даний посібник являє собою першу частину спецкурсу “Термодинаміка металів і сплавів”, який викладається на фізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка. В цьому спецкурсі властивості макроскопічних тіл вивчаються спочатку методами формальної термодинаміки, а потім методами статистичної фізики і квантової механіки.

Формальна термодинаміка вивчає властивості рівноважних фізичних систем, базуючись на трьох основних законах, які називаються началами термодинаміки, при цьому вона не торкається уявлень про мікроскопічну будову речовини. Феноменологічний характер термодинаміки обмежує глибину наших уявлень щодо природи явищ, що вивчаються, однак вона є самостійною наукою, яка дозволяє встановити багато властивостей макроскопічних тіл і їх зв'язок між собою не запобігаючи до уявлень про їх молекулярну будову.

В 40-вих роках XIX століття в результаті досліджень Маєра і Джоуля було встановлено механічний еквівалент теплоти і на цій основі відкрито закон збереження і перетворення енергії, який в формальній термодинаміці називають першим началом. Кількісний бік закону збереження і перетворення енергії в термодинаміці складається з твердження, що внутрішня енергія системи є однозначною функцією її стану і при любых процесах в ізольованих системах зберігається і перетворюється тільки в строго визначеному кількісному співвідношенні еквівалентності з одного виду в інший.

Друге начало термодинаміки є закон про ентропію. Проявом цього закону є, наприклад, самодовільний перехід тепла від тіла з більшою температурою до тіла з меншою температурою при їх контакті, неможливість процесів, єдиним результатом яких було б повне перетворення тепла в роботу.

На основі багаточисельних досліджень властивості тіл при температурах близьких до 0К було встановлено новий закон природи – третє начало термодинаміки, згідно якого при температурах близьких до 0К рівноважні ізотермічні процеси проходять без зміни ентропії.

Велике значення для термодинаміки мали роботи Гіббса, в яких було розроблено новий метод – метод термодинамічних потенціалів, який дозволяє по відомому термодинамічному потенціалу визначати всі рівноважні властивості системи, встановити загальні умови термодинамічної рівноваги, розвинути теорію фаз.

1. Перше, друге та третє начала термодинаміки

Феноменологічна або формальна термодинаміка базується на трьох експериментальних законах які називаються трьома началами термодинаміки. Перше начало є частковим випадком закону збереження та перетворення енергії, який застосовується до термодинамічних систем. Особливістю застосування цього закону в термодинаміці в порівнянні з механікою є поняття внутрішньої енергії системи як функції стану досліджуваної системи мікрочастиць.

Термодинамічний стан системи визначається сукупністю значень всіх термодинамічних параметрів – макроскопічних величин, які зв'язані із системою: температура, тиск, об'єм і т.ін.

Термодинамічні параметри стану системи діляться на термічні параметри: безпосередньо вимірювані експериментально (температура, тиск, об'єм) та калориметричні параметри, які не вимірюються експериментально (внутрішня енергія, ентропія, ентальпія).

Термодинамічна система – макротіло, яке складається із взаємодіючих частинок.

Термодинамічний процес – зміна стану системи, яка зв'язана із зміною хоча б одного із її термодинамічних параметрів.

Термодинамічна рівновага - це стан системи, при якому параметри не змінюються з часом і відсутні стаціонарні потоки.

Функціями стану є такі величини, зміна яких при переході системи з одного стану в інший визначається тільки термодинамічними параметрами початкового і кінцевого станів. Таким чином, перше начало термодинаміки можна сформулювати таким чином:

внутрішня енергія системи є однозначною функцією її стану і змінюється тільки під впливом зовнішніх дій.

Припустимо, що це не так і одному й тому ж стану системи відповідають два різних значення внутрішньої енергії E_1 і E_2 . Це означає, що частину енергії можна відібрати від системи і при цьому ніяких змін в системі не відбудеться. Таким чином, ми отримаємо джерело енергії, яке дозволяє побудувати вічний двигун першого роду, що знаходиться в протиріччі із законом збереження і перетворення енергії. Таким чином, саме допущення ,що внутрішня енергія не є однозначною функцією системи є невірним і ми можемо записати

$$\int_1^2 dE = E_2 - E_1$$

В термодинаміці всі зовнішні дії діляться на два класи:

- 1) Робота A , яка виконується системою (в цьому випадку $A > 0$), або навпаки зовнішні тіла виконують роботу над системою ($A < 0$).
- 2) Кількість теплоти Q , яка в процесі теплопередачі передається або відбирається від системи ($Q > 0$, якщо тепло передається системі).

Зважаючи на сказане вище, кількісне визначення першого начала термодинаміки можна представити у наступному вигляді:

$$dE = \delta Q - \delta A \quad (1.1)$$

З (1.1) витікає, що внутрішня енергія ізольованої системи змінюється тільки в результаті двох нееквівалентних процесів: отримання або передача тепла δQ і виконання над системою роботи δA .

Якщо ввести поняття колового циклу, тобто при якому система змінює свій стан і знову повертається до свого початкового стану, та враховуючи що E є однозначною функцією стану, можна записати перше начало термодинаміки в інтегральній формі:

$$\oint dE = 0 \quad (1.2)$$

Звідси випливає, що

$$\oint \delta Q = \oint \delta A \quad (1.3)$$

Тобто алгебраїчна сума кількості теплоти отриманої системою при замкнутому циклі дорівнює алгебраїчній сумі робіт, яку система виконала.

Користуючись першим началом термодинаміки і рівнянням стану можна розв'язати багато термодинамічних задач. Однак перше начало зовсім не розглядає питання про напрямок процесів, що відбуваються. Відповідь про напрямок процесу дає друге начало термодинаміки.

Друге положення феноменологічної термодинаміки, також базується на чисельних дослідних результатах. Із другого начала термодинаміки випливає, що неможливо систематично відбирати тепло від системи та повністю перетворювати його в роботу без того, щоб в системі не проходили будь-які зміни.

Це визначення другого начала термодинаміки еквівалентна твердженню про існування у термодинамічній системі однозначної функції її стану, яку називають ентропією. Таким чином, кількісне визначення другого начала термодинаміки для систем, які знаходяться у рівноважному стані можна представити у вигляді

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.4)$$

В загальному випадку, коли в системі можуть проходити необернені процеси рівняння (1.4) приймає вигляд

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.5)$$

В інтегральній формі рівняння (1.4) набуває вигляду

$$\oint dS = 0, \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.6)$$

тобто приведена кількість теплоти, отримана системою вздовж замкнутого кола дорівнює нулеві.

Ентропія це одне з фундаментальних понять статистичної термодинаміки. Згідно визначення Больцмана, ентропія є логарифмом числа допустимих станів в системі

$$S = k \ln g(N, E) \quad (1.7)$$

де $g(N, E)$ - число допустимих станів в системі.

Якщо в системі протікають необернені процеси, які викликають збільшення числа допустимих станів то це викликає збільшення ентропії - закон збільшення ентропії. Ентропія дорівнює нулеві, коли система знаходиться на найнижчому енергетичному рівні, тобто коли $g = 1$.

$$\text{Наприклад, коли } T \rightarrow 0, \lim_{T \rightarrow 0} S(T) \rightarrow 0 \quad (1.8)$$

Це і є визначення III начала термодинаміки, або теореми Нернста – ентропія рівноважної термодинамічної системи прямує до нуля коли до нуля прямує абсолютна температура.

2. Метод термодинамічних потенціалів

Найбільш універсальний аналітичний метод вивчення термодинамічних властивостей речовин та опису термодинамічних процесів

був розроблений Гіббсом. Його називають методом термодинамічних потенціалів або методом характеристичних функцій.

Метод термодинамічних потенціалів базується на наступних основних положеннях.

- 1) Не всі термодинамічні параметри, які характеризують властивості системи є незалежними змінними, тобто якщо задати одні параметри, то вони однозначно визначають інші.

Наприклад, для молу ідеального газу маємо

$$P(T, V); V(T, P); T(P, V)$$

тобто P, V, T - це функції стану системи і кожна з них, однозначно визначається значенням двох інших, які в даному випадку виступають як незалежні змінні.

Для опису термодинамічної системи, окрім розглянутих нами термодинамічних функцій стану E, S, P, V, T використовують також

$$H = E + PV \text{ - ентальпія;}$$

$$F = E - TS \text{ - вільна енергія Гельмгольца;}$$

$$G = H - TS \text{ - вільна енергія Гіббса.}$$

Таким чином, в методі термодинамічних потенціалів враховується, що будь-яку функцію стану системи можна однозначно визначити, якщо задати інші параметри системи, які в цьому випадку виступають як незалежні змінні.

- 2) Так як будь-яка функція стану системи однозначно визначається скінченим числом незалежних змінних, то диференціал цієї функції є повним диференціалом.

З математичного аналізу відомо, що диференціал функції багатьох змінних $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ має вигляд

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n = \text{const}} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots, x_n = \text{const}} dx_2 + \dots (2.1)$$

Таким чином, для того щоб вираз

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 + f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_2 + \dots (2.2)$$

був повним диференціалом функції $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ необхідно, щоб функції f_1, f_2, \dots, f_n були частковими похідними цієї функції, по відповідним змінним, тобто

$$f_k = \frac{\partial F}{\partial x_k} \quad (2.3)$$

Оскільки друга похідна по змінним x_k і x_i не залежить від порядку диференціювання

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial F}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (2.4)$$

то для того щоб лінійне диференціальне рівняння було повним диференціалом функції $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ треба, щоб виконувались співвідношення взаємності

$$\frac{\partial}{\partial x_i} f_k = \frac{\partial}{\partial x_k} f_i \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.5)$$

Як показано в математичному аналізі, криволінійний інтеграл вздовж кривої AB від повного диференціалу не залежить від форми кривої між точками A і B і визначається різницею функції F в точках A і B .

$$\int_A^B dF = F(x_1^{(B)}, x_2^{(B)}, \dots, x_n^{(B)}) - F(x_1^{(A)}, x_2^{(A)}, \dots, x_n^{(A)}) \quad (2.6)$$

Запишемо повний диференціал функції стану для функції $z(x, y)$, де x та y незалежні змінні.

$$dz(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (2.7)$$

Математичний еквівалент об'єднаного рівняння першого та другого начал термодинаміки можна представити у вигляді

$$dz(x, y) = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (2.8)$$

$$\text{де } M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (2.9)$$

Візьмемо похідну по y від M та по x від N :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)_x; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)_y \quad (2.10)$$

із (2.10) маємо

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (2.11)$$

Таким чином, якщо функція стану визначається незалежними змінними x та y , які також є незалежними змінними в об'єднаному рівнянні першого та другого начал термодинаміки, то вона визначає основні термодинамічні властивості системи і називається характеристичною функцією або термодинамічним потенціалом.

Відзначимо також, що якщо dz - повний диференціал функції $z(x, y)$, то значення інтегралу від dz визначається тільки початковими і кінцевими значеннями параметрів системи

$$\int_1^2 dz(x, y) = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \quad (2.12)$$

і відповідно

$$\oint dz(x, y) = 0 \quad (2.13)$$

3) Третім положенням методу термодинамічних потенціалів є можливість представити рівняння першого та другого начал термодинаміки у вигляді об'єданого рівняння для любого термодинамічного потенціалу. Підставляючи (1.4) в (1.1) з врахуванням того, що для простих систем $\delta A = PdV$ отримаємо

$$dE = Tds - PdV \quad (2.14)$$

Формула (2.14) є об'єднаним рівнянням I та II начал термодинаміки для функції $E(S, V)$. Якщо відома залежність E від S та V , то у відповідності з формулами (2.9)-(2.11) можна визначити основні термодинамічні властивості системи

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (2.15)$$

Враховуючи, що за визначенням $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ (теплоємність при сталому об'ємі), а коефіцієнт адіабатичної стисливості $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$, з формул (2.11) отримаємо

$$C_V = T \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V}, \quad \chi_S = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S} \quad (2.16)$$

а також

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.17)$$

Таким чином, внутрішня енергія $E(S, V)$ яка є функцією незалежних змінних S та V акумулює в собі інформацію про основні термодинамічні властивості системи і є характеристичною функцією системи або термодинамічним потенціалом. Якщо буде відома залежність E від інших змінних, то вона вже не буде характеристичною функцією системи, а буде функцією стану системи.

Треба відзначити, що характеристична функція системи $E(S, V)$ незручна з практичної точки зору, так як незалежну змінну S неможливо визначити з експерименту. Найбільш зручними та легко вимірюваними незалежними змінними є T, V або T, P .

Покажемо, що в першому випадку характеристичною функцією буде вільна енергія Гельмгольца, а в другому вільна енергія Гіббса. Віднімемо від (2.14) диференціал $d(TS)$

$$dE - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT$$

та враховуючи, що $F = E - TS$ отримаємо

$$dF(T, V) = -SdT - PdV \quad (2.18)$$

Вираз (2.18) є еквівалент об'єднаного рівняння першого та другого начал термодинаміки для характеристичної функції $F(T, V)$. Згідно загальної процедури, знання $F(T, V)$ дає можливість визначити усі термодинамічні властивості системи

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.19)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

або через $F(T, V)$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad \chi_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}, \quad \alpha_P = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.20)$$

Найбільш зручними незалежними змінними, особливо при вивченні багатофазних систем є T та P . Покажемо, що в цьому випадку характеристичною функцією буде вільна енергія Гіббса.

Додамо до (2.20) диференціал $d(PV)$

$$dF + d(PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP$$

враховуючи, що $G = F + PV$ отримаємо

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.21)$$

Вираз (2.21) є еквівалент об'єднаного рівняння першого та другого начал термодинаміки для функції $G(T, P)$. Основні термодинамічні властивості визначаються через $G(T, P)$ наступним чином

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (2.22)$$

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

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T.$$

В якості характеристичних функцій або термодинамічних потенціалів можна вибрати інші функції, якщо вірно вибрати незалежні змінні, наприклад, $H(S, P)$, $S(E, V)$, $V(S, E)$. Однак треба відзначити, що в теоретичних розрахунках в основному використовуються дві характеристичні функції $F(T, V)$ та $G(T, P)$ оскільки вони є функціями найбільш простих та легко вимірюваних незалежних змінних.

Використовуючи формули (2.19) та (2.22) виразимо внутрішню енергію E та ентальпію H через термодинамічні потенціали F та G .

$$\begin{aligned}
E &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\
E &= G + TS - PV = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \\
H &= G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P.
\end{aligned}
\tag{2.23}$$

Вираз (2.23) називається рівнянням Гіббса-Гельмгольца.
Проінтегрував (2.23) отримаємо

$$F = -T \int \frac{E}{T^2} dT, \quad G = -T \int \frac{H}{T^2} dT
\tag{2.24}$$

Таким чином, знання хоча б однієї характеристичної функції дає можливість визначити як термічні, так і калориметричні властивості системи, тобто отримати повну інформацію про її термодинамічні властивості.

3. Термодинамічні функції однокомпонентних систем

Однокомпонентними системами називаються системи, які складаються з одного сорту атомів або молекул. Таким чином, метали в будь-якому агрегатному стані є однокомпонентними системами.

В методі термодинамічних потенціалів показано, що досить знати одну з характеристичних функцій для визначення всіх термодинамічних властивостей системи, при цьому відзначимо, що найбільш зручними для практичного використання є вільна енергія Гельмгольца $F(T, V)$ та вільна енергія Гіббса $G(T, P)$. Тому для однокомпонентних систем експериментальні дослідження спрямовані на визначення поведінки цих функцій в широкому інтервалі зміни температури, об'єму та тиску.

Покажемо, що експериментально вимірюючи значення теплоємності речовин C_p від $T = 0K$ до довільної температури T , можна визначити функції $G(T, P)$ та $F(T, V)$ в досліджуваному інтервалі температур.

Для процесу при $P = const$ перше начало термодинаміки має вигляд

$$TdS = dE + PdV = d(E + PV) = dH
\tag{3.1}$$

Використовуючи означення поняття теплоємності $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ та формулу (3.1) отримаємо

$$dH = C_P dT \quad (3.2)$$

Інтегруючи (3.2) в межах від $T = 0K$ до довільної температури T , отримаємо

$$H(T) = \int_0^T C_P dT + H(0) \quad (3.3)$$

де $H(0)$ - ентальпія при $T = 0K$, яка не вимірюється експериментально, а розраховується теоретично. Фізичний зміст функції $H(0) = E(0, V(0)) + PV(0)$: внутрішня енергія плюс добуток $PV(0)$ при $T = 0K$.

Інтегруючи друге начало термодинаміки $dS = \frac{C_P dT}{T}$ в межах від $T = 0K$ до довільної температури T при $P = const$, отримаємо

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT + S(0) \quad (3.4)$$

де згідно теореми Нернста $S(0) = 0$.

Таким чином, на відміну від ентальпії $H(T)$, яка визначається до довільної сталої, ентропія $S(T)$ повністю визначається виразом (3.4), якщо ми маємо експериментально виміряну залежність $C_P(T)$.

Використовуючи формули (3.3) та (3.4) ми можемо записати рівняння для температурної залежності вільної енергії Гіббса при $P = const$

$$G(T) = \int_0^T C_P dT - T \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT + H(0) \quad (3.5)$$

Звичайно теплоємність речовин в твердому та рідкому станах вимірюється при $P = 1 \text{ атм}$. Тому комісія по термодинаміці Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії рекомендувала в 1975 році прийняти наступне визначення стандартного стану речовини.

Стандартним станом для газів є стан гіпотетичного ідеального газу при тиску $P = 1 \text{ атм}$. Для рідин і твердих тіл стандартний стан – це стан чистої рідини або відповідно чистої кристалічної речовини при тиску $P = 1 \text{ атм}$. Тому в термодинамічних довідниках приводяться значення вище зазначених термодинамічних функцій $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$ для стандартного стану речовини (нуль біля символу термодинамічної функції означає, що значення цієї функції приводиться до стандартного стану).

Оскільки, вільна енергія Гіббса згідно рівняння (3.5) визначається з точністю до довільної сталі, то в довідниках приводиться значення приведеної вільної енергії Гіббса в стандартному стані $\Phi^0(T)$. За означенням

$$\Phi^0(T) = -\frac{G^0(T) - H^0(T)}{T} = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0)}{T} \quad (3.6)$$

Враховуючи формулу (3.5), приведену вільну енергію Гіббса можна представити через теплоємність $C_p^0(T)$

$$\Phi^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT - \frac{1}{T} \int_0^T C_p^0(T) dT \quad (3.7)$$

Іноді функція $H(T)$ в довідковій літературі приводиться у вигляді

$$H(T) = \int_{298,15K}^T C_p(T) dT + H(298,15K) \quad (3.8)$$

В цьому випадку в таблицях приводяться наступні термодинамічні функції: $S^0(T)$, $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15K)$, $\Phi^0(T)$, які характеризують стандартний стан речовини.

Приведена вільна енергія Гіббса $\Phi^0(T)$ в стандартному стані в цьому випадку визначається рівнянням

$$\begin{aligned} \Phi^0(T) &= -\frac{G^0(T) - H^0(298,15K)}{T} \\ &= S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15K)}{T} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Агрегатні перетворення речовини, тобто при переході з твердого стану в рідкий, з рідкого в газовий стан при $P = const$ проходять при фіксованій температурі. Згідно умов міжфазної рівноваги Гіббса, вільні енергії G (в розрахунку на 1 моль речовини) для обох співіснуючих фаз в процесі рівноважного фазового перетворення дорівнюють одна одній $G_1 = G_2$ (де індекси 1 і 2 відповідають першій і другій фазам).

Таким чином, отримаємо

$$G_1 = G_2, H_1 - TS_1 = H_2 - TS_2, S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T},$$

$$\text{тобто } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (3.10)$$

Формула (3.10) відповідає процесам плавлення, випаровування, алотропічного перетворення, тобто для $P = 1 \text{ атм}$

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}, \Delta S_{вип} = \frac{\Delta H_{вип}}{T_{вип}}, \Delta S_{неп} = \frac{\Delta H_{неп}}{T_{неп}} \quad (3.11)$$

де ΔS , ΔH , T - ентропії, теплоти та температури плавлення, випаровування та алотропічного перетворення відповідно.

Перелічені вище функції є функції тиску, тому в довідкових таблицях вони подаються для стандартного стану, тобто для $P = 1 \text{ атм}$.

Виходячи із сказаного вище, розрахунок $H(T)$ і $S(T)$ згідно формул (3.3), (3.4) можна проводити тільки до першого фазового перетворення, а далі треба враховувати значення ΔH і ΔS згідно формул (3.11). В загальному випадку, враховуючи алотропічне перетворення та плавлення, для стандартного стану речовини розрахунок $H^0(T)$ і $S^0(T)$, наприклад для рідкої фази, необхідно проводити згідно формул

$$H^0(T) = \int_0^{T_{неп}^0} C_P^{m\epsilon 1,0}(T) dT + \Delta H_{неп}^0 + \int_{T_{неп}^0}^{T_{пл}^0} C_P^{m\epsilon 2,0}(T) dT + \Delta H_{пл}^0 +$$

$$+ \int_{T_{пл}^0}^T C_P^{P,0}(T) dT + H^0(0) \quad (3.12)$$

$$S^0(T) = \int_0^{T_{nep}^0} \frac{C_P^{me1,0}}{T}(T)dT + \frac{\Delta H_{nep}^0}{T_{nep}^0} + \int_{T_{nep}^0}^{T_{nl}^0} \frac{C_P^{me2,0}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{nl}^0}{T_{nl}^0} + \int_{T_{nl}^0}^T \frac{C_P^{P,0}(T)}{T} dT \quad (3.13)$$

Значення $H^0(T)$ та $S^0(T)$, дає змогу розраховувати $G^0(T)$ і $\Phi^0(T)$ відповідно до формул (3.5) та (3.6).

Стандартні термодинамічні функції для газової фази індивідуальної речовини розраховують теоретично, ви користуючи рівняння стану ідеального газу.

Покажемо, що функції $G(T, P)$, $F(T, V)$ для конденсованого стану речовини мало відрізняються, що дає змогу, знаючи $G(T, P)$ при $P = const$, можна знайти $F(T, V)$ при V , яке відповідає значенню тиску $P = const$.

Дійсно, $F = G - PV$, і при $P = const$ маємо

$$F^0(T, V) = G^0(T, P) - PV^0(T) = \int_0^T C_P^0(T) dT + H^0(0) - TS^0(T) - PV^0(T) \quad (3.14)$$

$$\text{В (3.14)} \quad H^0(0) = E^0[0, V^0(0)] + PV^0(0).$$

Так як $V^0(T) \approx V^0(0)$ (тобто для конденсованого стану, коефіцієнт об'ємного розширення малий) і $|PV^0(T)| \ll |G^0(T, P)|$, то можна записати

$$F^0(T, V) = \int_0^T C_P^0 dT - T \int_0^T \frac{C_P^0}{T} dT + E^0[0, V^0(0)] \quad (3.15)$$

де $E^0[0, V^0(0)]$ невідома з експерименту внутрішня енергія речовини при $T = 0K$, яка є функцією об'єму речовини.

Формулу (3.15) з врахуванням (3.7) можна привести до вигляду

$$F^0(T, V) = -T\Phi^0(T) + E^0[0, V^0(0)] \quad (3.16)$$

Слід зазначити, що приведені в довідниках функції $\Phi^0(T)$ не несуть інформації про залежності $G(P)$ та $F(V)$. Експериментальні дослідження залежностей $G(P)$ або $F(V)$ при $T = const$ в широкому інтервалі зміни P, V, T досить складна задача, тому цих залежностей для речовин в конденсованому стані в довідковій літературі вкрай мало.

Використовуючи термодинамічний метод, можна знайти зв'язок між C_P та $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ - теплоємність одного моля речовини при сталому об'ємі.

Із першого начала термодинаміки отримаємо

$$\begin{aligned} \delta Q &= dE(T, V) + PdV, \\ dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \end{aligned} \quad (3.17)$$

При $P = const$ з (3.17) маємо

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.18)$$

При $V = const$ з (3.17) отримаємо

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (3.19)$$

що дає для різниці $C_P - C_V$ наступний вираз

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.20)$$

Перетворимо праву частину рівняння (3.20), використовуючи наступні означення та співвідношення

$$\begin{aligned} F = E - TS; P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3.21)$$

Запишемо диференціал функції $V(T, P)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.22)$$

При $V = const$ з (3.22) знаходимо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha_P}{\chi_T} \quad (3.23)$$

де $\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ - коефіцієнт об'ємного розширення,

$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ - коефіцієнт ізотермічної стисливості.

Використовуючи (3.23) вираз (3.20) можна привести до вигляду

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2 VT}{\chi_T} \quad (3.24)$$

Для $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ отримаємо

$$\gamma = 1 + \frac{\alpha_P^2 VT}{C_V \chi_T} \quad (3.25)$$

При вивченні пружних характеристик речовини використовують ультразвукову методику.

Розповсюдження звуку в пружному середовищі є адіабатичним процесом і вираз для опису швидкості звуку має вигляд

$$c^2 = -\frac{V^2}{A}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} \quad (3.26)$$

де c - швидкість звуку, A - маса одного молю речовини.

Знайдемо зв'язок між $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad}$ та $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

Визначимо величину $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ в загальному вигляді використовуючи рівняння стану $T = T(V, P)$. Знайдемо диференціал dT

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \quad (3.27)$$

З (3.27) при $T = const$ отримаємо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (3.28)$$

Рівняння адіабати $\delta Q = 0$ отримаємо використовуючи формули (3.17), (3.20).

$$C_V dT + (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \quad (3.29)$$

Підставляючи в (3.29) dT у вигляді (3.27) отримаємо рівняння адіабати з незалежними змінними P і V .

$$dP - \gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} dV = 0 \quad (3.30)$$

$$\text{Звідки} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (3.31)$$

Порівнюючи (3.31) з (3.28) отримаємо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3.32)$$

Таким чином, враховуючи (3.26) та (3.32) отримаємо вираз для опису швидкості звуку

$$c^2 = -\frac{V^2}{A} \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\gamma W}{A \chi_T} \quad (3.33)$$

Знайдемо залежність $G(T, P)$ для газової фази однокомпонентних речовин. Метали в газовому стані є одноатомні гази, тому роздивимось тільки цей тип газів.

При термодинамічних розрахунках треба знати термодинамічні функції парів металів, які знаходяться в рівновазі з рідкою або твердою фазами. Тиск газової фази незначний, тому газ можна вважати ідеальним. Слід зазначити, що і при тиску порядку однієї атмосфери властивості газу знаходяться в доброму узгодженні з рівнянням стану для ідеального газу, тому термодинамічні властивості парів металів в більшості випадків добре описується відповідними функціями для одноатомного ідеального газу.

Використовуючи рівняння стану, значення $C_P = \frac{5}{2}R$ та $C_V = \frac{3}{2}R$ для ідеального одноатомного газу, знайдемо $H(T)$, $S(T)$, $G(T)$ та $\Phi(T)$.

$$H(T) = \int C_P dT = \frac{5}{2}RT + H_0 \quad (3.34)$$

де H_0 - довільна стала.

З першого начала термодинаміки витікає

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (3.35)$$

Враховуючи, що $dE = C_V dT$ і $\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$ (з рівняння стану), після інтегрування (3.35) отримаємо

$$S(T, V) = \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V + S_0 \quad (3.36)$$

де S_0 - ентропійна стала ідеального газу.

Використовуючи формулу Тетраде-Сакура для S_0 , яка отримана методом статистичної фізики $S_0 = \frac{3}{2}R \ln A - 5,57R$ та переходячи в (3.36) від V до P згідно рівняння стану отримаємо

$$S(T, P) = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{3}{2} R \ln A - 1,165R \quad (3.37)$$

Для стандартного стану $P = 1 \text{ атм}$. і ентропія набуває вигляду

$$S^0(T, P) = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln A - 1,165R \quad (3.38)$$

Вільна енергія Гіббса для стандартного стану з врахуванням формул (3.34) та (3.38) може бути записана у вигляді

$$G^0(T) = 3,655RT - \frac{5}{2} RT \ln T - \frac{3}{2} RT \ln A + H_0^0 \quad (3.39)$$

і відповідно приведена вільна енергія в стандартному стані

$$\Phi^0(T) = -\frac{G^0(T) - H_0^0}{T} = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln A - 3,665R \quad (3.40)$$

Знайдемо залежність $F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V)$, враховуючи формулу (3.36) для ентропії та $E = \int C_V dT = \frac{3}{2} RT + E_0$, (E_0 - довільна стала)

$$F(T, V) = 7,07RT - \frac{3}{2} RT \ln T - \frac{3}{2} RT \ln A - RT \ln V + E_0 \quad (3.41)$$

Знайдемо залежність $G(T, P)$ для ідеального газу в диференціальній формі, яка широко застосовується в розрахунках термодинамічних властивостей як однокомпонентних так і багатокомпонентних систем. Об'єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки для термодинамічного потенціалу $G(T, P)$ має вигляд

$$dG(T, P) = -SdT + VdP \quad (3.42)$$

Для ізотермічного процесу $T = \text{const}$ і враховуючи, що з рівняння стану випливає $V = \frac{RT}{P}$, вираз (3.42) набуває вигляду

$$dG(T, P) = RT d \ln P \quad (3.43)$$

Інтегруючи (3.43) від стандартного стану ($P = 1 \text{ атм}$) до довільного P отримуємо

$$G(T, P) = RT \int_{P=1 \text{ атм}}^P d \ln P = RT \ln P \quad (3.44)$$

Зміну термодинамічного потенціалу Гіббса $dG(T, P)$ при переході ідеального газу від стандартного стану до довільного (довільні температура і тиск) можна записати у вигляді

$$\Delta G(T, P) = G(T, P) - G^0(T) \quad (3.45)$$

де $G^0(T)$ - визначається формулою (3.39).

Треба відзначити, що формули (3.43) і (3.44) строго виконуються тільки для ідеальних газів, але вони дуже зручні і тому бажано зберегти їх для реальних газів. З цією метою вводиться нова функція леткості $f(P)$, яка визначається таким чином, щоб при тиску, коли газ стає ідеальним, функція леткості дорівнює тискові. Таким чином, введення функції леткості дозволяє зберегти загальний вигляд рівнянь (3.34) та (3.44) тобто

$$dG(T, P) = RTd \ln f(P) \quad (3.46)$$

$$G(T, P) = RT \ln f(P).$$

Якщо функція $f(P)$ знайдена в аналітичному вигляді або протабульована, то вирази (3.46) можуть використовуватись для опису реальних газів.

Ми вже неодноразово користувались рівнянням стану для однокомпонентних систем. В загальному випадку воно може бути записано у вигляді

$$F(T, V, P) = 0 \quad (3.47)$$

де кожна змінна в $F(T, V, P)$ є функцією двох інших. Рівняння стану може бути отримано експериментально і теоретично. Воно має зміст тільки для рівноважних систем, в яких температура і тиск однакові у всіх точках системи.

Знайдемо диференціал dP використовуючи рівняння стану у вигляді $P(V, T)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.48)$$

При $P = const$ з (3.48) отримаємо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (3.49)$$

Отримане рівняння є рівнянням стану в диференційній формі. Воно дає можливість встановити зв'язок між коефіцієнтом об'ємного розширення α_P , коефіцієнтом ізотермічної стисливості χ_T і термічним коефіцієнтом

$$\text{тиску } k_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\alpha_P = k_V \chi_T P \quad (3.50)$$

При отриманні диференційного рівняння стану (3.49) не було зроблено ніяких припущень відносно вигляду рівняння (3.47), тому співвідношення (3.50) виконується для будь-якого функціонального зв'язку між змінними T, P і V в рівнянні стану.

4. Гомогенні та гетерогенні системи. Загальні умови термодинамічної рівноваги

Термодинамічні системи поділяються на два класи – гомогенні та гетерогенні. Гомогенні – це такі фізично однорідні системи, в яких усі термодинамічні функції однакові у всіх точках системи. Таке визначення дійсне при відсутності зовнішніх полів. При наявності зовнішніх полів деякі термодинамічні функції змінюються неперервно зі зміною координат всередині системи. Прикладом може бути газ в полі сили тяжіння. До гомогенних систем відносяться: однокомпонентні речовини в будь-якому з агрегатних станів, суміш різних газів, тверді та рідкі розчини. В таких системах можливе протікання хімічних реакцій проміж складовими частинами суміші, дисоціація молекул газів, розчинність речовин, процеси впорядкування, полімеризація, сольватація.

При встановленні термодинамічної рівноваги в таких системах протікання цих процесів в одному напрямку припиняється, тобто встановлюється динамічна рівновага між процесами, які протікають в прямому

і зворотному напрямках. В термодинаміці умова рівноваги в гомогенній системі відома під назвою закону діючих мас.

Гетерогенними системами називаються такі системи, які складаються з набору двох або більшої кількості фізично однорідних частин системи. Таким чином, всередині таких систем є розриви неперервності зміни термодинамічних функцій. Такими однорідними системами можуть бути різні агрегатні стани однієї і тієї ж речовини (твердий і рідкий метал, лід-вода, вода-пар, рідина-насичуюча пара) або різні кристалічні модифікації речовини і т.ін.

Сукупність фізично однорідних частин термодинамічної системи називається фазою. Наприклад, якщо система складається з рідини і насиченої пари, то рідина являє собою одну фазу, а пара іншу.

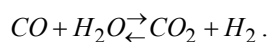
З умов термодинамічної рівноваги в гетерогенних системах і витікаючих з цих умов правил фаз Гіббса витікає, що в однокомпонентних системах в рівноважному стані може знаходитись не більше трьох фаз (тверда, рідка та газова фаза).

В багатокомпонентних системах максимальне число фаз, які знаходяться в рівновазі, росте пропорційно числу компонентів.

При дослідженні термодинамічних властивостей як гомогенних так і гетерогенних систем важливе значення має поняття компонента. Якщо система складається з N речовин, то кількість компонент $k \leq N$.

1. Якщо система складається з N речовин, між якими не протікають хімічні реакції, процеси дисоціації, іонізації і т. ін., то $k = N$.
2. Якщо система складається з N речовин, між якими протікають n незалежних хімічних реакцій, то число компонентів цієї системи $k = N - n$.

Наприклад, при неповному згоранні метану в атмосфері кисню утворюється гомогенна газова суміш, яка складається з чотирьох речовин: CO, CO_2, H_2, H_2O . Однак в цій системі може протікати хімічна реакція



При розрахунках термодинамічних властивостей такої газової суміші необхідно враховувати, що число компонентів в ній $k = 4 - 1 = 3$, тобто будь-які три з чотирьох речовин можна вибрати в якості компонент. Концентрація їх може бути довільною, однак концентрація четвертої речовини, при заданих T, P однозначно визначається з умови рівноваги в гомогенній системі (закон діючих мас).

Розглянемо сплав двох металів. Якщо метали A та B при утворенні сплаву утворюють хімічну сполуку AB , то в сплаві знаходиться три речовини A , B та AB . Однак в системі протікає хімічна реакція $A + B \rightleftharpoons AB$ і таким чином в системі можна виділити дві компоненти: з практичної точки зору зручніше вибрати в якості компонент сплаву чисті метали A і B .

Загальні умови термодинамічної рівноваги можна отримати із закону зростання ентропії для нерівноважних ізольованих систем ($\delta Q = 0$).

$$dS \geq 0 \quad (4.1)$$

де знак рівності відноситься до рівноважних систем. Таким чином, перехід нерівноважної адіабатичної системи к рівноважному стану супроводжується зростанням ентропії $S \rightarrow S_{max}$. Позначимо різницю ентропії між рівноважним і нерівноважним станами через $\Delta > 0$, відтак вираз (4.1) для будь яких процесів можна записати у вигляді

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \Delta \quad (4.2)$$

Вираз (4.2) визначає друге начало термодинаміки для необернених процесів.

Отримаємо загальні умови рівноваги для однокомпонентних систем в застосуванні к найбільш застосованим термодинамічним потенціалам $F(T, V)$ та $G(T, P)$.

Підставимо вираз першого начала термодинаміки ($\delta Q = dE + PdV$) в (4.2), отримаємо

$$dE = TdS - PdV - T\Delta \quad (4.3)$$

З (4.3) витікає, що при $S, V = const$ $(dE)_{S, V} = -T\Delta$.

Підставимо (4.3) в вираз для dF і отримаємо

$$dF = dE - d(TS) = -SdT - PdV - T\Delta \quad (4.4)$$

При $T, V = const$ з (4.4) витікає, що

$$(dF)_{T, V} = -T\Delta \quad (4.5)$$

Тобто при сталих температурі і об'ємі перехід термодинамічної системи з нерівноважного в рівноважний стан супроводжується зменшенням вільної енергії Гельмгольца, так як $\Delta > 0$.

Для рівноважної системи, коли $\Delta = 0$, маємо

$$(dF)_{T, V} = 0, \text{ звідки } F = F_{min} \quad (4.6)$$

Таким чином, як витікає з (4.6) в рівноважному стані вільна енергія Гельмгольца приймає мінімальне значення.

Слід відзначити, формулами (4.6) визначають загальні умови рівноваги для будь-якої термодинамічної системи при сталих T, V , а не тільки однокомпонентних.

Додамо до (4.4) диференціал $d(PV)$ і отримаємо

$$dG = dF + d(PV) = -SdT + VdP - T\Delta \quad (4.7)$$

При сталих T, P з (4.7) витікає, що

$$(dG)_{T,P} = -T\Delta \quad (4.8)$$

Тобто при сталих температурі і тиску перехід термодинамічної системи з нерівноважного в рівноважний стан супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса.

Для рівноважної системи, коли $\Delta = 0$, маємо

$$(dG)_{T,P} = 0, \text{ звідки } G = G_{min} \quad (4.9)$$

Формула (4.9) визначає загальні умови рівноваги будь-якої (в тому числі багатокомпонентної) термодинамічної системи при сталих T, P . Так як T і P однакові у всіх точках будь-якої рівноважної термодинамічної системи, то рівняння (4.9) найбільш зручне для розрахунку умов рівноваги в конкретних термодинамічних системах.

5. Умови рівноваги в гомогенній системі. Закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги

Характеристичні функції простих однокомпонентних систем повністю визначаються двома незалежними змінними, тобто $E(S, V), H(S, P), F(T, V), G(T, P)$.

Ці функції мають розмірність енергії, являються адитивними величинами, тобто при збільшенні числа молей в системі в довільне число разів, на стільки же збільшуються значення характеристичної функції. Термодинамічні параметри, які пропорційні кількості речовини в системі, називають екстенсивними величинами.

Якщо чисельне значення термодинамічних параметрів не залежить від кількості речовини в системі, то їх називають інтенсивними величинами. Прикладами інтенсивних величин є температура, тиск, хімічний потенціал. Екстенсивні величини, які віднесені до одиниці кількості речовини, мають зміст і властивості інтенсивних величин (наприклад, питомий або молярний

об'єм, питома або молярна внутрішня енергія, вільна енергія на один моль, ентропія одного молю речовини). Тому зручно характеристичні функції відносити до одного молю речовини, тоді вони повністю визначаються двома незалежними змінними.

Для багатокомпонентних систем число незалежних змінних збільшується, тобто характеристичні функції залежать також від числа молей всіх речовин, які утворюють досліджувану систему: $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$. Таким чином, для багатокомпонентних систем загальна функціональна залежність характеристичних функцій від незалежних змінних має вигляд

$$\begin{aligned} E &= E(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \\ H &= H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \\ F &= F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \\ G &= G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Повні диференціали цих функцій мають вигляд

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j \neq n_i} dn_i \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq n_i} dn_i \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \end{aligned} \quad (5.2)$$

Внутрішня енергія, як і інші характеристичні функції в (5.1) – величина екстенсивна, тобто має властивості адитивності. Тому її часткова невелика зміна за рахунок зміни числа частинок n_i (без зміни числа частинок іншого сорту) пропорційна цій зміні

$$dE_i = \mu_i dn_i \quad (5.3)$$

де μ_i - коефіцієнт пропорційності.

З врахуванням (5.3) об'єднане рівняння першого та другого начал термодинаміки для гомогенних багатоконпонентних систем прийме вигляд

$$dE(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.4)$$

Диференціюючи (5.4) по n_i при сталих $S, V, n_j \neq n_i = const$ отримаємо

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} \quad (5.5)$$

Коефіцієнт μ_i називають хімічним потенціалом i -го компоненту, за визначенням (5.5) хімічні потенціали μ_i дорівнюють зміні внутрішньої енергії в розрахунку на один моль i -го компоненту при сталих $S, V, n_j \neq n_i = const$.

Так як внутрішня енергія E входить в усі характеристичні функції H, F, G , то об'єднане рівняння першого та другого начал термодинаміки для них можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (5.6)$$

Аналогічно, як ми робили для E з (5.6) витікає, що

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j \neq n_i} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Таким чином, коефіцієнти пропорційності при dn_i в рівняннях (5.2) рівні між собою для i -го компоненту в усіх характеристичних функціях. Ці коефіцієнти пропорційності є мірою зміни характеристичних функцій при зміні числа молей i -го компонента на один моль і називаються хімічним потенціалом i -го компонента в системі. Оскільки найбільш вживаними

характеристичними функціями є $F(T,V)$ і $G(T,P)$, то для хімічних потенціалів можна записати

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (5.8)$$

Можна сформулювати таке означення для μ_i : хімічний потенціал i -го компонента дорівнює зміні вільної енергії нескінченно великої системи при зміні кількості i -го компоненту на один моль (без зміни концентрації інших компонентів та при сталих T,V або T,P відповідно).

Необхідно відзначити, що хімічний потенціал μ_i не залежить від об'єму системи (тобто не залежить від загального числа молей в системі) на відміну від загальної вільної енергії системи. Таким чином, він є питомою термодинамічною функцією або інтенсивним термодинамічним параметром.

З (5.6) витікає, що умова рівноваги в гомогенній або однофазній системі при сталих T,P має вигляд

$$(dG)_{T,P} = 0, \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (5.9)$$

Рівняння (5.9) називають умовою внутріфазної рівноваги. В теорії сплавів воно використовується для аналізу термодинамічних властивостей металевих розчинів, процесів упорядкування.

Застосуємо рівняння (5.9) для опису рівноваги в багатокомпонентній газовій фазі. Будемо вважати, що між речовинами n_i в газовій фазі відбувається реакція типу

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (5.10)$$

де A_i - хімічні символи реагуючих речовин; ν_i - число молекул цих речовин (стехеометричні коефіцієнти). Наприклад,



$$\nu_1 = 2, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2, A_1 = H_2, A_2 = O_2, A_3 = H_2O$$

Вочевидь, dn_i в (5.9) можна записати у вигляді

$$dn_1 = \nu_1 dn, dn_2 = \nu_2 dn, \dots, dn_i = \nu_i dn \quad (5.12)$$

Підставимо (5.12) в (5.9) та скорочуючи на dn отримаємо

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (5.13)$$

Хімічний потенціал μ однокомпонентного ідеального газу (тобто вільна енергія одного молю газу) має вигляд

$$G = RT \ln P + G^0(T) \quad \text{або} \quad \mu(T, P) = RT \ln P + \mu^0(T) \quad (5.14)$$

Загальний тиск суміші ідеальних газів $P = \sum_i P_i$, тобто

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = c_i P \quad (5.15)$$

де $c_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ - концентрація газу i -го сорту.

Хімічний потенціал газу сорту i в суміші можна записати у вигляді

$$\mu_i = RT \ln P_i + \mu_i^0(T) \quad (5.16)$$

Підставимо (5.16) з врахуванням (5.15) в (5.13)

$$\sum_i \ln c_i^{\nu_i} = - \sum_i \nu_i \ln P - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (5.17)$$

Будемо вважати для скороченого запису, що $1 \leq i \leq 4$ та i позитивні для речовин які вступають в реакцію і негативні для речовин які отримано в результаті реакції. З (5.17) отримаємо

$$\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}}{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}} = K_c(T, P) \quad (5.18)$$

де $K_c(T, P)$ - константа хімічної рівноваги визначається наступним виразом

$$K_c(T, P) = P^{-\sum_{i=1}^4 \nu_i} \exp \left[- \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^4 \nu_i \mu_i^0(T) \right] \quad (5.19)$$

Рівняння (5.18) – закон діючих мас: відношення добутку концентрації речовин які вступають в реакцію і які отримують в результаті реакції, у ступенях відношення стереометричних коефіцієнтів є величина стала при сталих T і P . Закон діючих мас можна описати не тільки через концентрації,

але і через парціальні тиски, якщо підставити (5.16) в (5.13) без врахування (5.15)

$$\frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2}}{P_3^{v_3} P_4^{v_4}} = K_P(T) \quad (5.20)$$

$$K_P(T) = \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^4 v_i \mu_i^0(T) \right] \quad (5.21)$$

$K_P(T)$ не залежить від тиску.

Розглянемо як розраховується чисельне значення константи хімічної рівноваги. Позначимо $\sum_{i=1}^4 v_s \mu_i^0(T) = \Delta \mu^0(T)$. Тоді

$$\Delta \mu^0(T) = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T) \quad (5.22)$$

$$\text{де } \Delta H^0(T) = v_1 H_1^0(T) + v_2 H_2^0(T) - v_3 H_3^0(T) - v_4 H_4^0(T) \quad (5.23)$$

Так як $H_i^0(T)$ - ентальпія одного моля речовини і-го сорту в стандартному стані, то величина $\Delta H^0(T)$ має зміст теплоти реакції при довільній температурі T і $P = 10^5 \text{ Па}$. Таким чином $\Delta H^0(T)$ можна визначити, використовуючи термодинамічні довідники.

Величина $\Delta S^0(T)$ має вигляд

$$\Delta S^0(T) = v_1 S_1^0(T) + v_2 S_2^0(T) - v_3 S_3^0(T) - v_4 S_4^0(T), \quad (5.24)$$

де $\Delta S_i^0(T)$ - ентропія одного моля газу і-го сорту в стандартному стані, яка для одноатомного газу описується формулою

$$\Delta S_i^0(T) = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln A_i - 1,165 \quad (5.25)$$

Для багатокомпонентних газів ця величина береться з довідників.

Таким чином, величину $\Delta \mu^0(T)$ можна розрахувати повністю, тобто без довільної сталої

$$K_P(T) = \exp\left[-\frac{\Delta\mu^0(T)}{RT}\right], \quad \ln K_P(T) = -\frac{\Delta\mu^0(T)}{RT} \quad (5.26)$$

$K_P(T)$ можна також розрахувати по експериментальним значенням c_i і P_i , які вимірюються в умовах рівноважного стану газової фази.

6. Умови рівноваги в гетерогенних системах. Правило фаз Гіббса

Розглянемо гетерогенну систему, яка складається з двох фаз і двох компонентів. При визначенні умов рівноваги будемо користуватись термодинамічним потенціалом Гіббса $G(T, P)$, оскільки тиск і температура - інтенсивні термодинамічні параметри, а тому однакові в усіх фазах гетерогенної системи. Функціональні залежності G для першої та другої фаз мають вигляд

$$G_1 = G_1(T, P, n_1^1, n_1^2), \quad G_2 = G_2(T, P, n_2^1, n_2^2) \quad (6.1)$$

де n_1^1, n_1^2 - число молей першого і другого компонентів в першій фазі, n_2^1, n_2^2 - відповідно в другій фазі.

Вільна енергія системи дорівнює сумі вільних енергій фаз

$$G = G_1 + G_2 \quad (6.2)$$

Знайдемо диференціал від (6.2) при сталих T, P

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} = & \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1^1}\right)_{T,P,n_1^2} dn_1^1 + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1^2}\right)_{T,P,n_1^1} dn_1^2 + \\ & + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2^1}\right)_{T,P,n_2^2} dn_2^1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2^2}\right)_{T,P,n_2^1} dn_2^2 = 0 \end{aligned} \quad (6.3)$$

де враховано загальні умови рівноваги $(dG)_{T,P} = 0$. Перепишемо (6.3),

враховуючи що

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1^1}\right)_{T,P,n_1^2} &= \mu_1^1, & \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1^2}\right)_{T,P,n_1^1} &= \mu_1^2, \\ \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2^1}\right)_{T,P,n_2^2} &= \mu_2^1, & \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2^2}\right)_{T,P,n_2^1} &= \mu_2^2 \end{aligned}$$

хімічні потенціали першого і другого компонентів в першій і другій фазах відповідно

$$\mu_1^1 dn_1^1 + \mu_1^2 dn_1^2 + \mu_2^1 dn_2^1 + \mu_2^2 dn_2^2 = 0 \quad (6.4)$$

Врахуємо, що не всі змінні в (6.4) є незалежними. Загальна кількість молей як першого так і другого компонентів в системі величина стала

$$n_1^1 + n_2^1 = const, \quad n_1^2 + n_2^2 = const \quad (6.5)$$

звідки випливає

$$dn_1^1 = -dn_2^1, \quad dn_1^2 = -dn_2^2 \quad (6.6)$$

Підставимо (6.6) в (6.4), отримаємо

$$(\mu_1^1 - \mu_2^1) dn_1^1 + (\mu_1^2 - \mu_2^2) dn_1^2 = 0 \quad (6.7)$$

Оскільки диференціали dn_1^1 та dn_1^2 - незалежні змінні, то можна записати

$$\mu_1^1 = \mu_2^1, \mu_1^2 = \mu_2^2 \quad (6.8)$$

Рівняння (6.8) є умовами міжфазної рівноваги Гіббса для гетерогенних систем.

Узагальнімо отриманий результат для гетерогенної системи, яка складається з m компонент і r фаз

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_r^1 \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_r^2 \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^m &= \mu_2^m = \dots = \mu_r^m \end{aligned} \quad (6.9)$$

З (6.9) витікає, що в умовах рівноваги хімічний потенціал будь якого компоненту однаковий в усіх фазах.

Отримаємо правило фаз Гіббса, яке обмежує число рівноважних фаз гетерогенній системі при заданому числі компонентів. Загальне число змінних в системі дорівнює $rm + 2$ (де цифра 2 враховує температуру і тиск). В кожній фазі сума концентрацій всіх компонентів дорівнює одиниці

$$\begin{aligned} c_1^1 + c_2^1 + \dots + c_r^1 &= 1 \\ c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_r^2 &= 1 \\ &\dots\dots\dots \\ c_1^r + c_2^r + \dots + c_r^r &= 1 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Умова (6.10) зменшує число незалежних змінних на число рівнянь в цій системі, яке дорівнює r . Ці змінні можуть мінятися довільним чином, поки система не знаходиться в рівновазі. В рівновазі вже не всі ці змінні будуть незалежними, так як умови рівноваги (6.9) накладають на них додатково $m(r-1)$ зв'язків. Число незалежних змінних, яке можна довільним чином змінювати в рівноважній гетерогенній системі без зміни кількості фаз, називається числом термодинамічних ступенів свободи f .

$$f = rm + 2 - r - m(r-1) = m + 2 - r \quad (6.11)$$

Перепишемо (6.11) в наступному вигляді

$$r = m + 2 - f \quad (6.12)$$

Це співвідношення називається правилом фаз Гіббса, яке дозволяє визначити кількість фаз в рівноважній гетерогенній системі при відомих кількості компонентів m і числі термодинамічних ступенів свободи f . Коли $f = 0$, так званий інваріантний стан системи, число співіснуючих в рівновазі фаз дорівнює своєму максимальному значенню.

$$r_{max} = m + 2 \quad (6.13)$$

Таким чином, максимальне число співіснуючих фаз в рівноважній гетерогенній системі не може перевищувати величини, яка визначається виразом (6.13). Наприклад, для однокомпонентної системи ($m = 1$) максимальне число співіснуючих фаз дорівнює трьом (тверда, рідка, газова). На рис 6.1 приведена діаграма стану однокомпонентної речовини в координатах P, T . Рівняння (6.11) для цього випадку має вигляд

$$f = 3 - r \quad (6.14)$$

Таким чином, при $r = 1$, коли в системі знаходиться в рівновазі лише одна фаза (тверда, рідка, газова) то $f = 2$, і можна змінювати P, T не змінюючи кількості фаз. При $r = 2$ (криві рівноваги: тверда – рідка фази, тверда – газова, рідка – газова) $f = 1$ і в цьому випадку $P = P(T)$ або $T = T(P)$, тобто маємо тільки один термодинамічний ступінь свободи. Якщо $r = r_{max} = 3$, то $f = 0$ і маємо нонваріантний стан системи. Для однокомпонентної системи такий стан називається потрійною точкою і характеризується координатами T_{mp} - температура потрійної точки, P_{mp} - тиск в потрійній точці. Наприклад, для води $t_{mp} = 0,0078^{\circ}C$, $P_{mp} = 0,006 \text{ атм}$.

Розглянемо двокомпонентну систему з діаграмою стану евтектичного типу, яка складається з металів A і B (рис.6.2). В цій системі можуть утворюватись такі фази: α - твердий розчин металу B в A ; β - твердий розчин металу A в B ; рідкий розчин металів A і B ; газова фаза G , яка складається з суміші атомів металів A і B .

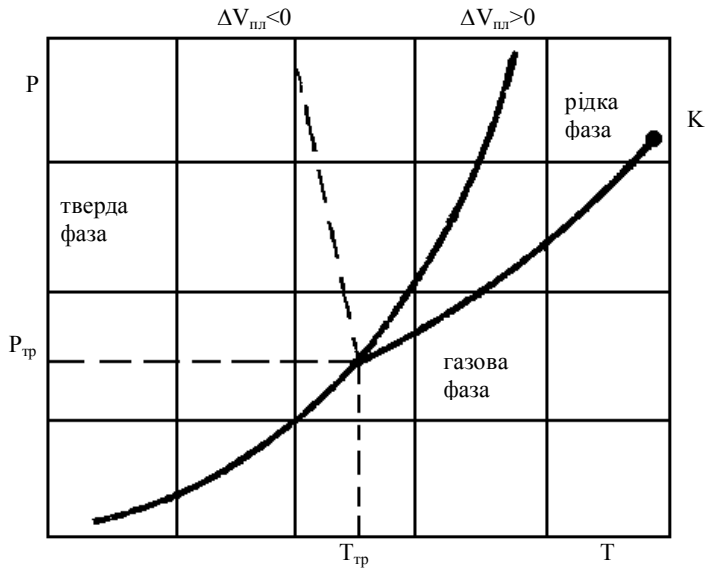


Рис.6.1

В цьому випадку рівняння (6.11) прийме вигляд

$$f = 4 - r \quad (6.15)$$

При $r=1$ маємо три термодинамічні ступені свободи - T, P, c_B . Концентрація другого компоненту c_A не є незалежною змінною так як $c_A + c_B = 1$ (рис.6.2). Якщо в системі знаходяться в рівновазі дві фази: α, β, P, G то $f=2$ і маємо $P(T)$ і c_P . Вздовж кривих рівноваги (криві ліквідусу, солідуса, розчинності) завжди в рівновазі знаходяться три фази, таким чином $f=1$ і маємо $P(T)$ і $c_B(T)$. В точці D , яка називається

евтектичною, в рівновазі знаходяться всі 4 фази і $f = 0$, тобто це нонваріантний стан системи, який визначається координатами:

$$T_{евт}, c_B^{евт}, P_{евт}.$$

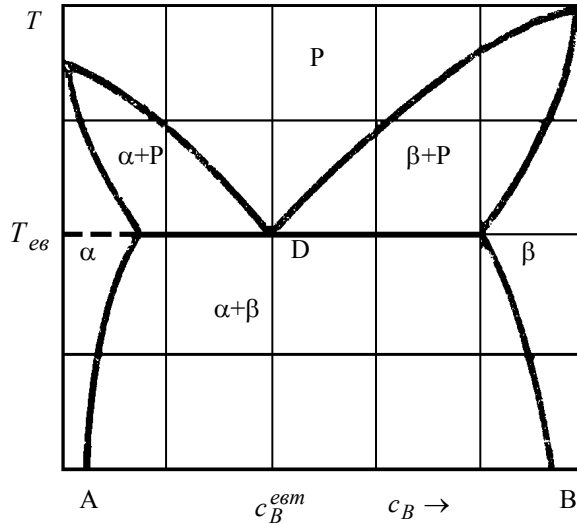


Рис.6.2.

Криві рівноваги між фазами можна описати рівняннями (6.9), якщо відомі залежності $\mu_1^I(T, P, c_B)$, $\mu_2^I(T, P, c_B)$. Для однокомпонентних систем хімічний потенціал є функцією тільки P і T , що дає змогу отримати диференціальні рівняння в загальному вигляді для опису кривих рівноваги на рис.6.1. Нагадаємо, що для однокомпонентних систем хімічний потенціал дорівнює вільній енергії Гіббса в розрахунку на 1 моль, таким чином, умови (6.9) набудуть вигляду

$$G_1(T, P) = G_2(T, P) \quad (6.16)$$

де $G_1(T, P)$ і $G_2(T, P)$ - вільні енергії Гіббса I та II фаз відповідно.

Повний диференціал від (6.16) має вигляд

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T dP \quad (6.17)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, а $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ з (6.17) отримаємо

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (6.18)$$

де S_1, S_2, V_1, V_2 - ентропія і об'єм одного моля речовини в першій і другій фазі відповідно.

Так як $S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_{21}}{T}$, де ΔH_{21} - зміна тепловмісту при фазовому переході, то (6.18) можна переписати у вигляді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{21}}{T(V_2 - V_1)} \quad (6.19)$$

Рівняння (6.19) називається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. При плавленні може бути два випадки:

- 1) $\Delta V_{пл} = V_2 - V_1 > 0$, тоді $\frac{dP}{dT} > 0$ (завжди $\Delta H_{21} > 0$);
- 2) $\Delta V_{пл} = V_2 - V_1 < 0$, тоді $\frac{dP}{dT} < 0$.

Ці випадки представлено на рис.6.1.

Згідно (6.18) $\frac{dP}{dT}$ на лінії переходу визначається відношенням скачків ентропії та об'єму. Фазові переходи, при яких $\Delta V \neq 0$ і $\Delta S \neq 0$, називаються переходами першого роду. До них відносяться переходи з твердого кристалічного стану в рідкий (плавлення, або навпаки кристалізація), звичайні переходи між двома кристалічними модифікаціями (перехід α в β залізо).

Окрім фазових перетворень першого роду існують переходи в яких $\Delta V = 0$ і $\Delta S = 0$.

Тоді в формулі (6.18) права частина стає невизначеною. Цю невизначеність можна визначити використав правило Лопіталя (треба взяти відношення похідних чисельника і знаменника). Можна диференціювати по T , а також незалежно по P і отримати наступні вирази

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\frac{\partial}{\partial T}(\Delta S)}{\frac{\partial}{\partial T}(\Delta V)} = \frac{\Delta c_p}{TV\Delta\alpha_p} = \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial P}(\Delta S)}{\frac{\partial}{\partial P}(\Delta V)} = \frac{\Delta\alpha_p}{\Delta\chi_T} \end{aligned} \quad (6.20)$$

При отриманні (6.20) використано, що $\frac{\partial}{\partial P}(\Delta S) = \frac{\partial}{\partial T}(\Delta V)$, оскільки

$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$ не залежить від порядку диференціювання.

Таким чином, згідно (6.20), можливі переходи при яких мають місце не стрибки ентропії та об'єма, а стрибки похідних від цих величин. Такі переходи називаються фазовими переходами II роду.

До числа фазових переходів II роду відносяться переходи в сплавах від неупорядкованого стану твердого розчину до впорядкованого, перехід із феромагнітного в парамагнітний стан, перехід із сегнетоелектричного в звичайне діелектричне, перехід в стан надпровідності. Всі ці переходи повинні супроводжуватися стрибками теплоємності, коефіцієнта теплового розширення і коефіцієнта ізотермічної стисливості.

Відомі і так звані "змішані переходи". Так, перехід в надпровідний стан в магнітному полі проходить із стрибком ентропії та об'єму.

В надпровідному стані метал витискує із зайнятого їм об'єму магнітне поле (ідеальний діаманетик), при цьому різниця вільних енергій Гіббса в звичайному та надпровідному станах складає

$$\begin{aligned} G_{зв} - G_{над} &= \frac{H_k^2}{8\pi}, \quad S_{зв} - S_{над} = -\frac{H_k dH_k}{4\pi dT} \\ \Delta c_p &= c_p^{над} - c_p^{зв} = \frac{T}{4\pi} H_k \frac{d^2 H_k}{dT^2} + \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2, \end{aligned} \quad (6.21)$$

де H_k – критичне поле.

В деяких випадках перехід із впорядкованого стану в неупорядкований проходить як змішаний. Спершу, при низьких температурах коефіцієнт впорядкування зменшується при нагріванні плавно, а потім при

певній температурі перетворюється в нуль стрибком, що пов'язано з поглинанням скритої теплоти і зміною об'єму. Таким чином проходить розу порядкування сплаву Cu_3Au .

7. Парціальні термодинамічні функції для бінарних систем

При вивченні термодинамічних властивостей однофазних багатокомпонентних систем важливе значення мають парціальні термодинамічні функції. Одну з таких термодинамічних функцій ми вже вводили – це хімічний потенціал i -го компоненту μ_i . Аналогічно визначаються інші парціальні термодинамічні функції при сталих T, P :

$$\begin{aligned} \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} ; \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} ; \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \\ dV &= \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots + \bar{V}_i dn_i \\ dS &= \bar{S}_1 dn_1 + \bar{S}_2 dn_2 + \dots + \bar{S}_i dn_i \\ dH &= \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 + \dots + \bar{H}_i dn_i, \end{aligned} \quad (7.1)$$

де $\bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i$ - відповідно парціальні молярні об'єм, ентропія та ентальпія i -го компоненту.

Введемо також парціальну вільну енергію Гіббса

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (7.2)$$

Фізичний зміст парціальних величин $\bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i$ та \bar{G}_i визначається наступним чином. Парціальний молярний об'єм \bar{V}_i дорівнює зміні нескінченно великої кількості розчину даного складу при зміні кількості i -ї речовини на один моль. Аналогічно визначаються інші парціальні величини: \bar{S}_i, \bar{H}_i та \bar{G}_i .

Перейдемо від числа молей n_i до концентрацій компонент c_i

$$c_i = \frac{n_i}{n} ; \sum_i c_i = 1 \quad (7.3)$$

де $n = \sum_i n_i$ - загальне число молей в системі; c_i - атомна концентрація i -го компонента.

Сумарні або інтегральні термодинамічні функції V, S, H, G віднесені до одного моль розчину, можна описати через парціальні функції наступними рівняннями

$$\begin{aligned} V &= c_1 \bar{V}_1 + c_2 \bar{V}_2 + \dots + c_i \bar{V}_i \\ S &= c_1 \bar{S}_1 + c_2 \bar{S}_2 + \dots + c_i \bar{S}_i \\ H &= c_1 \bar{H}_1 + c_2 \bar{H}_2 + \dots + c_i \bar{H}_i, \\ G &= c_1 \bar{G}_1 + c_2 \bar{G}_2 + \dots + c_i \bar{G}_i \end{aligned} \quad (7.4)$$

Перейдемо до розгляду бінарних систем. В цьому випадку, при сталих T, P , величини V, S, H, G є функціями c_1 та c_2 і згідно з (7.1) будемо мати

$$\begin{aligned} dV &= \bar{V}_1 dc_1 + \bar{V}_2 dc_2 \\ dS &= \bar{S}_1 dc_1 + \bar{S}_2 dc_2 \\ dH &= \bar{H}_1 dc_1 + \bar{H}_2 dc_2 \\ dG &= \bar{G}_1 dc_1 + \bar{G}_2 dc_2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Якщо знайти повний диференціал від (7.4) то будемо для бінарної системи мати

$$\begin{aligned} dV &= \bar{V}_1 dc_1 + \bar{V}_2 dc_2 + c_1 d\bar{V}_1 + c_2 d\bar{V}_2 \\ dS &= \bar{S}_1 dc_1 + \bar{S}_2 dc_2 + c_1 d\bar{S}_1 + c_2 d\bar{S}_2 \\ dH &= \bar{H}_1 dc_1 + \bar{H}_2 dc_2 + c_1 d\bar{H}_1 + c_2 d\bar{H}_2 \\ dG &= \bar{G}_1 dc_1 + \bar{G}_2 dc_2 + c_1 d\bar{G}_1 + c_2 d\bar{G}_2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

Із порівняння (7.5) та (7.6) витікає

$$\begin{aligned} c_1 d\bar{V}_1 + c_2 d\bar{V}_2 &= 0 \\ c_1 d\bar{S}_1 + c_2 d\bar{S}_2 &= 0 \\ c_1 d\bar{H}_1 + c_2 d\bar{H}_2 &= 0 \\ c_1 d\bar{G}_1 + c_2 d\bar{G}_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7.7)$$

Рівняння (7.7) дають зв'язок між змінами парціальних термодинамічних функцій в бінарній системі і називають рівняннями Гіббса-Дюгема.

Розглянемо на прикладі вільної енергії Гіббса методику розрахунку парціальних термодинамічних функцій по відомим інтегральним. Для бінарного сплаву згідно (7.4) можна записати

$$G = c_1 \bar{G}_1 + c_2 \bar{G}_2 \quad (7.8)$$

Умова (7.3) прийме вигляд

$$c_1 + c_2 = 1, dc_1 = -dc_2 \quad (7.9)$$

З урахуванням умови (7.9) величина dG в (7.5) буде мати вигляд

$$dG = (\bar{G}_2 - \bar{G}_1) dc_2 \quad (7.10)$$

тобто

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_1 + \frac{dG}{dc_2} \quad (7.11)$$

Розв'язуючи рівняння (7.8) та (7.11) отримаємо

$$\bar{G}_1 = G - c_2 \frac{dG}{dc_2}, \bar{G}_2 = G + c_1 \frac{dG}{dc_2}$$

$$\text{або} \quad \bar{G}_1 = G + (1 - c_1) \frac{dG}{dc_2}, \bar{G}_2 = G + (1 - c_2) \frac{dG}{dc_2} \quad (7.12)$$

Для функцій V, S, H зв'язок між інтегральними та парціальними термодинамічними функціями аналогічний.

На рис. 7.1 проілюстровано графічний метод розрахунку парціальних функцій по відомим інтегральним для бінарного сплаву. Щоб розрахувати \bar{G}_1 та \bar{G}_2 , наприклад, для концентрації c'_2 , треба провести дотичну до кривої $G(c_2)$ в точці c'_2 . Точки перетину дотичної з осями ординат при $c_2 = 0$ та $c_2 = 1$ і визначають величини $\bar{G}_1(c'_2)$ і $\bar{G}_2(c'_2)$ у відповідності до рівнянь (7.12). На рис. 7.1 через G_{10} і G_{20} позначені вільні енергії Гіббса для чистих компонент.

Розглянемо методику розрахунку парціальних функцій для одного з компонентів по відомим значенням парціальних функцій другого компонентів скориставшись рівнянням Гіббса-Дюгема. Будемо вважати, що відома залежність $\bar{V}_1(c_2)$ і треба розрахувати функцію $\bar{V}_2(c_2)$. З (7.7) витікає, що

$$d\bar{V}_2 = -\frac{1-c_2}{c_2} d\bar{V}_1 \quad (7.13)$$

Інтегруємо (7.13) і отримуємо

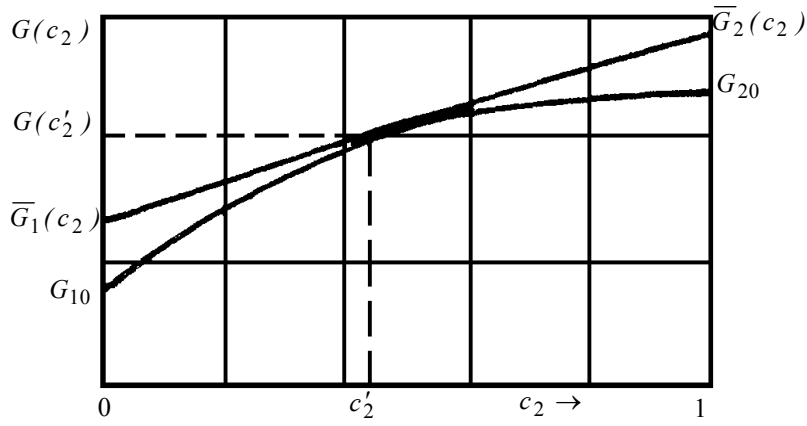


Рис.7.1

$$\int_{\bar{V}_2(c_2=1)}^{\bar{V}_2(c_2')} d\bar{V}_2 = - \int_{\bar{V}_1(c_2=1)}^{\bar{V}_1(c_2')} \frac{1-c_2}{c_2} d\bar{V}_1(c_2) \quad (7.14)$$

Оскільки $\bar{V}_2(c_2=1) = V_{20}$ то з (7.14) маємо

$$\bar{V}_2(c_2') - V_{20} = - \int_{\bar{V}_1(c_2=1)}^{\bar{V}_1(c_2')} \frac{1-c_2}{c_2} d\bar{V}_1(c_2) \quad (7.15)$$

Щоб проінтегрувати в (7.15) праву частину треба знати залежність $\frac{1-c_2}{c_2} = f(\bar{V}_1)$.

8. Відносні парціальні та інтегральні термодинамічні функції

Термодинамічні функції, які мають розмірність енергії (E, H, F, G) визначаються з точністю до довільної сталої. Однак при розрахунках властивостей розчинів достатньо знати тільки різницю між величиною даної парціальної функції в розчині і відповідним значенням цієї функції для чистого компонента, тобто використовувати стан чистої речовини в якості стандартного.

Різниця між парціальною термодинамічною функцією i -го компоненту в розчині і відповідним значенням цієї функції для чистої речовини називається відносною парціальною термодинамічною функцією i -го компоненту

$$\Delta V_i = \bar{V}_i - V_{i0} \quad (8.1)$$

Для бінарного сплаву відносні парціальні термодинамічні функції визначаються наступними виразами

$$\Delta V_1 = \bar{V}_1 - V_{10}, \quad \Delta V_2 = \bar{V}_2 - V_{20} \quad (8.2)$$

$$\Delta S_1 = \bar{S}_1 - S_{10}, \quad \Delta S_2 = \bar{S}_2 - S_{20}$$

$$\Delta H_1 = \bar{H}_1 - H_{10}, \quad \Delta H_2 = \bar{H}_2 - H_{20}$$

$$\Delta G_1 = \bar{G}_1 - G_{10}, \quad \Delta G_2 = \bar{G}_2 - G_{20}$$

де $V_{10}, V_{20}, S_{10}, S_{20}, H_{10}, H_{20}, G_{10}, G_{20}$ - відповідно об'єм, ентропія, ентальпія та вільна енергія Гіббса одного моля чистих речовин першого і другого сорту.

В теорії розчинів також широко використовується відносні інтегральні термодинамічні функції, які для бінарних розчинів визначаються рівняннями

$$\Delta V = V - (c_1 V_{10} + c_2 V_{20})$$

$$\Delta S = S - (c_1 S_{10} + c_2 S_{20}) \quad (8.3)$$

$$\Delta H = H - (c_1 H_{10} + c_2 H_{20})$$

$$\Delta G = G - (c_1 G_{10} + c_2 G_{20})$$

Відносна інтегральна вільна енергія Гіббса ΔG є різниця між вільною енергією Гіббса одного моля розчину і сумою вільних енергій Гіббса чистих речовин, які утворюють розчин при даній концентрації c_1 та c_2 .

У відповідності з (7.4) V, S, H, G можна записати у вигляді

$$V = c_1 \bar{V}_1 + c_2 \bar{V}_2$$

$$S = c_1 \bar{S}_1 + c_2 \bar{S}_2 \quad (8.4)$$

$$H = c_1 \bar{H}_1 + c_2 \bar{H}_2,$$

$$G = c_1 \bar{G}_1 + c_2 \bar{G}_2$$

Підставимо (8.4) у рівняння (8.3) з урахуванням (8.2), отримаємо

$$\Delta V = c_1 \Delta V_1 + c_2 \Delta V_2$$

$$\Delta S = c_1 \Delta S_1 + c_2 \Delta S_2 \quad (8.5)$$

$$\Delta H = c_1 \Delta H_1 + c_2 \Delta H_2$$

$$\Delta G = c_1 \Delta G_1 + c_2 \Delta G_2$$

Рівняння (8.5) дозволяє визначити зв'язок між відносними інтегральними і відносними парціальними термодинамічними функціями для бінарних сплавів. Методика розрахунку відносних парціальних термодинамічних функцій через відомі відносні інтегральні функції аналогічна методиці розрахунку парціальних через інтегральні, тож по аналогії з (7.12) можна записати

$$\begin{aligned} \Delta V_1 &= \Delta V + (1 - c_1) \frac{d\Delta V}{dc_1}, & \Delta V_2 &= \Delta V + (1 - c_2) \frac{d\Delta V}{dc_2} \\ \Delta S_1 &= \Delta S + (1 - c_1) \frac{d\Delta S}{dc_1}, & \Delta S_2 &= \Delta S + (1 - c_2) \frac{d\Delta S}{dc_2} \\ \Delta H_1 &= \Delta H + (1 - c_1) \frac{d\Delta H}{dc_1}, & \Delta H_2 &= \Delta H + (1 - c_2) \frac{d\Delta H}{dc_2} \\ \Delta G_1 &= \Delta G + (1 - c_1) \frac{d\Delta G}{dc_1}, & \Delta G_2 &= \Delta G + (1 - c_2) \frac{d\Delta G}{dc_2} \end{aligned} \quad (8.6)$$

На рис. 8.1 проілюстровано графічний метод розрахунку відносних парціальних термодинамічних функцій по відомим відносним інтегральним функціям. Щоб розрахувати $\Delta G_1(c'_2)$ та $\Delta G_2(c'_2)$ треба провести дотичну до кривої $\Delta G(c'_2)$ в точці $c_2 = c'_2$. Точка перетину дотичної з осями ординат визначить величини $\Delta G_1(c'_2)$ та $\Delta G_2(c'_2)$.

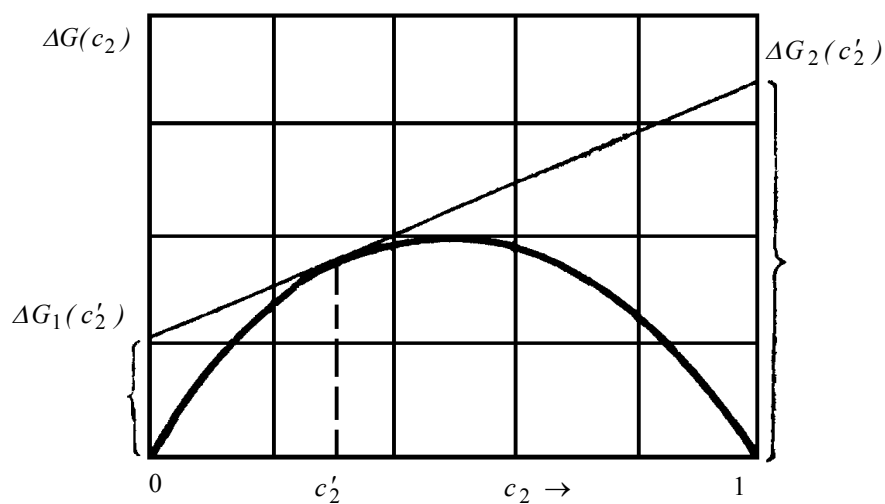


Рис.8.1

Рівняння Гіббса-Дюгема для відносних парціальних термодинамічних функцій будуть мати наступний вигляд

$$\begin{aligned}
 c_1 d\Delta V_1 + c_2 d\Delta V_2 &= 0 \\
 c_1 d\Delta S_1 + c_2 d\Delta S_2 &= 0 \\
 c_1 d\Delta H_1 + c_2 d\Delta H_2 &= 0 \\
 c_1 d\Delta G_1 + c_2 d\Delta G_2 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{8.7}$$

де враховано, що згідно (8.2) $d\bar{V}_1 = d\Delta\bar{V}_1, d\bar{V}_2 = d\Delta\bar{V}_2, \dots$ оскільки V_{10}, V_{20} не залежать від концентрації.

Враховуючи інваріантність форми диференціалу складної функції $c_1 d\bar{V}_1(c_2) = c_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial c_2} dc_2, c_2 d\bar{V}_2(c_2) = c_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial c_2} dc_2$ рівняння Гіббса-Дюгема можна представити в такій формі

$$\begin{aligned}
c_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial c_2} = 0, & \quad c_1 \frac{\partial \Delta \bar{V}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \Delta \bar{V}_2}{\partial c_2} = 0 \\
c_1 \frac{\partial \bar{S}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial c_2} = 0, & \quad c_1 \frac{\partial \Delta \bar{S}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \Delta \bar{S}_2}{\partial c_2} = 0 \\
c_1 \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial c_2} = 0, & \quad c_1 \frac{\partial \Delta \bar{H}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \Delta \bar{H}_2}{\partial c_2} = 0 \\
c_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial c_2} = 0, & \quad c_1 \frac{\partial \Delta \bar{G}_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \Delta \bar{G}_2}{\partial c_2} = 0
\end{aligned} \tag{8.8}$$

Рівняння (8.8) дозволяють розрахувати парціальні та відносні парціальні функції одного з компонентів по відомим функціям для другого компоненту.

Наприклад, відома залежність $\Delta G_2(c_2)$, тоді $\Delta G_1(c_2)$ можна розрахувати за формулою

$$\Delta G_1(c_2) = - \int_0^{c_2} \frac{c_2}{1-c_2} \cdot \frac{\partial \Delta G_2(c_2)}{\partial c_2} dc_2 \tag{8.9}$$

Використовуючи метод інтегрування по частинам, (8.9) можна привести до вигляду

$$\Delta G_1(c_2) = \int_0^{c_2} \frac{\Delta G_2(c_2)}{(1-c_2)^2} dc_2 - \frac{c_2 \Delta G_2(c_2)}{1-c_2} \tag{8.10}$$

9. Ідеальні розчини

Більшість реальних розчинів не підпадає під категорію ідеальних, однак ідеальні розчини зручно вибрати в якості системи відліку, щоб з ними порівнювати реальні розчини.

Загально прийнято, що рідкий або твердий розчин є ідеальним, якщо виконуються наступні умови

$$\Delta V = 0, \quad \Delta H = 0, \quad P_i = c_i P_{i0} \tag{9.1}$$

де ΔV , ΔH - зміна об'єму і ентальпії при утворенні розчину; P_i - рівноважний тиск пари i -го компоненту над розчином; P_{i0} - рівноважний тиск пари над

чистим компонентом i при тій же температурі. Третя умова в (9.1) означає, що для ідеального розчину, рівноважний тиск пари компонента i в газовій фазі є лінійною функцією концентрації c_i компонента i в твердому або рідкому розчині. Це твердження відоме як закон Рауля.

Для бінарних розчинів закон Рауля має вигляд

$$P_1 = c_1 P_{10}, \quad P_2 = c_2 P_{20} \quad (9.2)$$

Рівноважний тиск газу над конденсованими розчинами малий, тому для них справедливе рівняння стану ідеального газу

$$P_1 = \frac{RT}{\bar{V}_1}, \quad P_2 = \frac{RT}{\bar{V}_2} \quad (9.3)$$

де \bar{V}_1, \bar{V}_2 - парціальні молярні об'єми першого та другого компонентів в газовій суміші; P_1, P_2 - парціальні тиски компонентів.

Підставимо \bar{V}_1, \bar{V}_2 з (9.3) в рівняння, які отримані раніше, тобто $d\bar{G}_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP$, $d\bar{G}_2 = -\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP$ при $T = const$ та врахуємо умову $P = P_1 + P_2$, яка дає $dP = dP_1$ при $P_2 = const$ та $dP = dP_2$ при $P_1 = const$, отримаємо

$$d\bar{G}_1 = d\mu_1 = RT \ln P_1; \quad d\bar{G}_2 = d\mu_2 = RT \ln P_2 \quad (9.4)$$

Інтегрування рівняння (9.4) дає наступні вирази

$$\int_{G_{10}}^{\bar{G}_1} dG_1 = \int_{\mu_{10}}^{\mu_1} d\mu_1 = RT \int_{P_{10}}^{P_1} d \ln P_1 \quad \rightarrow \Delta G_1 = \Delta \mu_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_{10}}$$

$$\int_{G_{20}}^{\bar{G}_2} dG_2 = \int_{\mu_{20}}^{\mu_2} d\mu_2 = RT \int_{P_{20}}^{P_2} d \ln P_2 \quad \rightarrow \Delta G_2 = \Delta \mu_2 = RT \ln \frac{P_2}{P_{20}} \quad (9.5)$$

де $\Delta G_1 = \Delta \mu_1 = \bar{G}_1 - G_{10}$, $\Delta G_2 = \Delta \mu_2 = \bar{G}_2 - G_{20}$ - відносні парціальні вільні енергії Гіббса компонентів газової фази. Зазначимо також, що $\Delta G_1 = \Delta \mu_1$, $\Delta G_2 = \Delta \mu_2$ - зміна хімічних потенціалів компонентів газової фази в ізотермічному процесі при зміні тиску від P_{10} до P_1 та P_{20} до P_2 відповідно.

Перепишемо рівняння (9.5) в наступному вигляді

$$\mu_1(T, P_1) = RT \ln \frac{P_1}{P_{10}} + \mu_{10}(T, P_{10})$$

$$\mu_2(T, P_2) = RT \ln \frac{P_2}{P_{20}} + \mu_{20}(T, P_{20}) \quad (9.6)$$

де $\mu_1(T, P_1)$, $\mu_2(T, P_2)$ - хімічні потенціали компонентів газової фази; μ_{10} , μ_{20} - їх значення в стандартному стані при P_{10} та P_{20} .

Розглянемо умови гетерогенної рівноваги для газової фази і розчину

$$\mu_1^{gaz} = \mu_1^{роз} \quad \mu_2^{gaz} = \mu_2^{роз} \quad (9.7)$$

Таким чином, рівняння (9.6) описують залежність $\mu_1(T, P_1)$, $\mu_2(T, P_2)$ не тільки для газової фази, але і для розчинів якщо відомий зв'язок між P_1 і c_1 та P_2 і c_2 . Для ідеальних розчинів цей зв'язок визначається законом Рауля (9.2), тому хімічні потенціали компонентів ідеального газу будуть визначатися наступними виразами

$$\begin{aligned} \mu_1(T, c_1) &= \bar{G}_1(T, c_1) = RT \ln c_1 + \mu_{10}(T) \\ \mu_2(T, c_2) &= \bar{G}_2(T, c_2) = RT \ln c_2 + \mu_{20}(T) \end{aligned} \quad (9.8)$$

де $\mu_{10}(T)$, $\mu_{20}(T)$ - хімічні потенціали чистих компонентів в стандартному стані ($P \cong 10^5 \text{ Па}$, оскільки зміна P в межах однієї атмосфери практично не вплине на значення $\mu_{10}(T)$ і $\mu_{20}(T)$ в конденсованому стані).

Розглянемо відносні парціальні та відносні інтегральні термодинамічні функції. Згідно (9.5) отримаємо

$$\Delta G_1 = RT \ln c_1, \quad \Delta G_2 = RT \ln c_2 \quad (9.9)$$

Відносна інтегральна вільна енергія Гіббса для ідеального розчину описується наступним виразом

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) \quad (9.10)$$

Формули для опису відносних парціальних і інтегральних ентропій, згідно їх означень мають вигляд

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= - \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial T} \right)_{P, c_1} = -R \ln c_1 \\ \Delta S_2 &= - \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial T} \right)_{P, c_2} = -R \ln c_2 \end{aligned} \quad (9.11)$$

$$\Delta S = c_1 \Delta S_1 + c_2 \Delta S_2 = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) \quad (9.12)$$

Покажемо, що виконання закону Рауля є достатньою умовою визначення ідеального розчину. Знайдемо $\Delta V_1, \Delta V_2, \Delta V$ з (9.9) та (9.10) які були отримані з використанням закону Рауля

$$\Delta V_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial P} \right)_{T, c_1} = 0, \quad \Delta V_2 = \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial P} \right)_{T, c_2} = 0 \quad (9.13)$$

$$\Delta V = c_1 \Delta V_1 + c_2 \Delta V_2 = 0$$

Для відносної інтегральної ентальпії отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S = \\ &= RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) - RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) = 0 \end{aligned} \quad (9.14)$$

Таким чином, перша і друга умови в (9.1) є наслідком виконання закону Рауля для розчину.

На рис. 9.1. представлено графіки $\Delta G(c_2)$ і $\Delta S(c_2)$ для ідеального розчину. Як видно з рисунка, ентропія при утворенні ідеального розчину зростає, а вільна енергія зменшується, тобто при утворенні ідеального розчину з чистих компонентів система прямує к стійкому рівноважному стану.

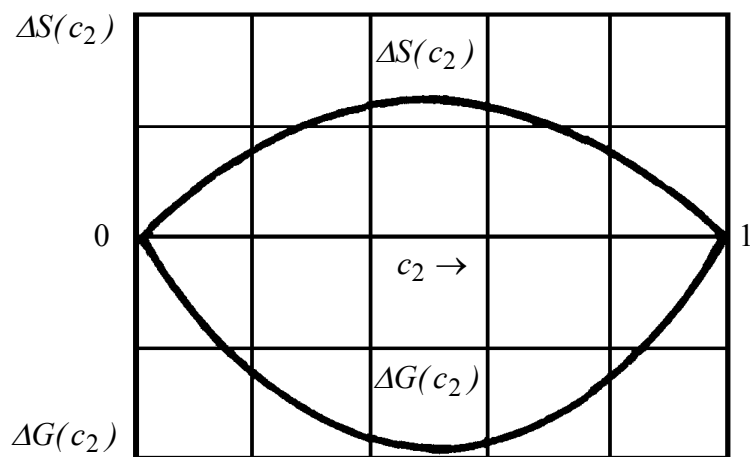


Рис.9.1.

10. Реальні розчини. Активність компонентів сплаву

Для реальних розчинів, які в основному розповсюджені в природі, умови (9.1) не виконуються

$$\Delta V \neq 0, \quad \Delta H \neq 0, \quad P_i \neq c_i P_{i0} \quad (10.1)$$

Ці відхилення від законів для ідеальних розчинів є, головним чином, наслідком того, що в реальних розчинах сили зв'язку між атомами різного сорту не дорівнюють силам зв'язку між однотипними атомами. Розглянемо бінарні розчини з атомами сорту A і сорту B . По співвідношенню між силами зв'язку типу свій-свій (F_{A-A} , F_{B-B}), свій-чужий (F_{AB}) всі розчини можна розділити на три класи:

1. $F_{AB} = \frac{1}{2}(F_{AA} + F_{BB})$
2. $F_{AB} > \frac{1}{2}(F_{AA} + F_{BB})$
3. $F_{AB} < \frac{1}{2}(F_{AA} + F_{BB})$

Перший тип речовин характеризується властивостями, близькими до ідеальних розчинів і для них виконується закон Рауля $P_i = c_i P_{i0}$.

Другий клас речовин характеризується наступним: здатність кожної речовини в розчині до таких процесів, як випаровування або реакція з третім компонентом, сильно знижується в присутності другого компоненту, закон Рауля не виконується і в цьому випадку $\frac{P_i}{P_{i0}} < c_i$.

Для третього класу розчинів здатність кожної речовини в розчині до таких процесів, як випаровування або реакція з третім компонентом, навпаки збільшується. В цьому випадку закон Рауля теж не виконується і $\frac{P_i}{P_{i0}} > c_i$.

Так як і для реальних розчинів справедливі умови міжфазної рівноваги (9.7), то для збереження зручної форми запису рівнянь (9.8) корисно ввести поняття ефективної концентрації або активності i -го компоненту в розчині $a_i(T, P, c_i)$. Нова термодинамічна функція активності $a_i(T, P, c_i)$ визначається наступним чином

$$a_i(T, P, c_i) = \frac{P_i(c_i)}{P_{i0}} \quad (10.2)$$

де $P_i(c_i)$ - рівноважний тиск пари i -го компонента в газовій фазі над розчином при концентрації цього компонента в розчині c_i ; P_{i0} - рівноважний тиск пари над чистим компонентом i .

Якщо властивості газу над розчином відхиляються від ідеального, то $a_i(c_i)$ визначається через функцію леткості (функція леткості вводиться таким чином, щоб при тиску, коли газ є ідеальним ця функція дорівнювала тиску, тобто $\lim_{P \rightarrow 0} f(P) = P$)

$$a_i(c_i) = \frac{f_i[P_i(c_i)]}{f_{i0}} \quad (10.3)$$

де $f_i[P_i(c_i)]$ - леткість i -го компонента при його рівноважному тиску P_i і концентрації в розчині c_i ; f_{i0} - леткість над чистим компонентом i .

Газова фаза, що знаходиться в рівновазі над металевими розчинами, практично завжди задовольняє наближенню ідеального газу, тому для бінарного розчину активності компонентів визначаються наступними виразами

$$a_1(c_1) = \frac{P_1(c_1)}{P_{10}} \quad a_2(c_2) = \frac{P_2(c_2)}{P_{20}} \quad (10.4)$$

На рис.10.1 приведено типові залежності $a_1(c_1)$, $a_2(c_2)$ бінарного розчину для випадків: $a_1 = c_1$, $a_2 = c_2$, $a_1(c_1) > c_1$, $a_2(c_2) > c_2$, $a_1(c_1) < c_1$, $a_2(c_2) < c_2$.

Підставимо (10.4) в (9.6), отримаємо рівняння, які описують концентраційну залежність хімічних потенціалів в реальних розчинах

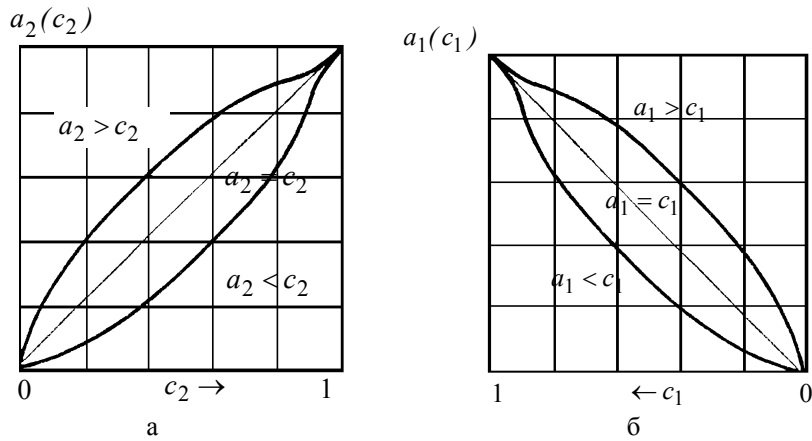


рис.10.1

$$\begin{aligned} \mu_1[T, a_1(c_1)] &= \bar{G}[T, a_1(c_1)] = RT \ln a_1(c_1) + \mu_{10}(T) \\ \mu_2[T, a_2(c_2)] &= \bar{G}[T, a_2(c_2)] = RT \ln a_2(c_2) + \mu_{20}(T) \end{aligned} \quad (10.5)$$

де $\mu_{10}(T)$ та $\mu_{20}(T)$ мають той же зміст, що і в (9.8), так як $a_1(c_1=1)=1$, $a_2(c_2=1)=1$, $a_1(c_1=0)=0$, $a_2(c_2=0)=0$.

Відносні парціальні вільні енергії можна записати як

$$\Delta G_1 = RT \ln a_1(c_1); \quad \Delta G_2 = RT \ln a_2(c_2)$$

Відносна інтегральна вільна енергія для реального розчину має вигляд

$$\Delta G = RT [c_1 \ln a_1(c_1) + c_2 \ln a_2(c_2)] \quad (10.6)$$

Для ΔS_1 , ΔS_2 і ΔS отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= - \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial T} \right)_{P, c_2} = -R \ln a_1 - RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, c_2}; \\ \Delta S_2 &= - \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial T} \right)_{P, c_2} = -R \ln a_2 - RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{P, c_2}; \\ \Delta S &= -R(c_1 \ln a_1 + c_2 \ln a_2) - RT \left[c_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, c_2} + c_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{P, c_2} \right] \end{aligned} \quad (10.7)$$

Для розрахунку ΔH справедлива наступна формула

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S =$$

$$= -RT^2 \left[c_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, c_2} + c_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{P, c_2} \right] \quad (10.8)$$

Для ΔV_1 , ΔV_2 і ΔV отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta V_1 &= \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial P} \right)_{T, c_2} = RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial P} \right)_{T, c_2} ; \\ \Delta V_2 &= \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial P} \right)_{T, c_2} = RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial P} \right)_{T, c_2} ; \\ \Delta V &= RT \left[c_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial P} \right)_{T, c_2} + c_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial P} \right)_{T, c_2} \right] \end{aligned} \quad (10.9)$$

Для того, щоб визначити відхилення термодинамічних характеристик від їх значень для ідеальних розчинів вводять поняття коефіцієнта активності i -го компоненту γ_i

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (10.10)$$

З врахуванням (10.10) отримаємо для ΔG_1 , ΔG_2 і ΔG

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= RT \ln c_1 + RT \ln \gamma_1 \\ \Delta G_2 &= RT \ln c_2 + RT \ln \gamma_2 \\ \Delta G &= RT (\ln c_1 + c_2 \ln c_2) + RT (\ln \gamma_1 + \ln \gamma_2) \end{aligned} \quad (10.11)$$

Введемо поняття надлишкових термодинамічних функцій

$$\Delta G_i^{nad} = \Delta G_i - \Delta G_i^{id} ; \quad \Delta G^{nad} = \Delta G - \Delta G^{id} \quad (10.12)$$

де ΔG_i^{id} , ΔG^{id} відповідні функції для ідеальних розчинів.

$$\begin{aligned} \Delta G_1^{nad} &= RT \ln \gamma_1 \\ \Delta G_2^{nad} &= RT \ln \gamma_2 \\ \Delta G^{nad} &= RT (c_1 \ln \gamma_1 + c_2 \ln \gamma_2) \end{aligned}$$

Для ентропії отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta S_1^{nad} &= -R \frac{\partial (T \ln \gamma_1)}{\partial T} \\ \Delta S_2^{nad} &= -R \frac{\partial (T \ln \gamma_2)}{\partial T} \end{aligned}$$

$$\Delta S^{nad} = -R \left[c_1 \frac{\partial(T \ln \gamma_1)}{\partial T} + c_2 \frac{\partial(T \ln \gamma_2)}{\partial T} \right] \quad (10.13)$$

Для ΔH^{nad} , ΔV^{nad} будемо мати

$$\Delta H^{nad} = \Delta H; \quad \Delta V^{nad} = \Delta V, \text{ так як } \Delta H^{id} = 0, \Delta V^{id} = 0 \quad (10.14)$$

Використовуючи (10.10) та (10.8) і (10.9) для ΔH^{nad} і ΔV^{nad} можна записати

$$\begin{aligned} \Delta H^{nad} &= -RT^2 \left[c_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, c_2} + c_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, c_2} \right] \\ \Delta V^{nad} &= RT \left[c_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, c_2} + c_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P} \right)_{T, c_2} \right] \end{aligned} \quad (10.15)$$

11. Розбавлені та регулярні розчини

Розбавлені розчини характеризуються умовою $c_2 \ll 1$. Таким чином, в розбавлених розчинах відстань між атомами велика і можна знехтувати ефектом взаємодії між ними. Іншими словами, властивості розчинених атомів в розбавлених розчинах адитивні. Тому рівноважний парціальний тиск пропорційний концентрації розчиненого компонента

$$P_2 = k' c_2 \quad (11.1)$$

де k' - константа, значення якої залежить від природи розчиненої речовини і розчинника. Формула (11.1) носить назву закону Генрі. Підставимо (11.1) у вираз для активності a_2 , отримаємо

$$a_2 = \frac{P_2}{P_{20}} = \frac{k' c_2}{P_{20}} = \gamma_{20} c_2 \quad (11.2)$$

де γ_{20} - коефіцієнт Генрі.

Для ідеального розчину $\gamma_{20} = 1$, для реальних - $\gamma_{20} > 1$ або $\gamma_{20} < 1$ і не залежить від концентрації, якщо $c_2 \ll 1$.

Для розбавлених розчинів концентрація розчинника $c_1 \rightarrow 1$. Знайдемо активність розчинника, скориставшись співвідношенням Гіббса-Дюгема

$$c_1 d\bar{G}_1 + c_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (11.3)$$

Продиференціювавши вирази для $\bar{G}_1[T, a_1, c_1] = RT \ln a_1 + \mu_{10}(T)$ та $\bar{G}_2[T, a_2, c_2] = RT \ln a_2 + \mu_{20}(T)$ при $T = const$, отримаємо

$$d\bar{G}_1 = RT d \ln a_1, \quad d\bar{G}_2 = RT d \ln a_2 \quad (11.4)$$

Підставимо (11.4) в (11.3)

$$c_1 d \ln a_1 + c_2 d \ln a_2 = 0 \quad (11.5)$$

Для розбавлених розчинів $a_2 = \gamma_{20} c_2$, тобто $d \ln a_2 = d \ln c_2$, що дає

$$d \ln a_1 = -\frac{c_2 dc_2}{c_1 c_2} = -\frac{dc_2}{1 - c_2} \quad (11.6)$$

Інтегруючи (11.6), знаходимо

$$\int_{a_1=1}^{a_1} d \ln a_1 = -\int_0^{c_2} \frac{dc_2}{1 - c_2}, \quad \ln a_1 = \ln(1 - c_2) = \ln c_1 \quad (11.7)$$

тобто $a_1 = c_1$.

Таким чином, для розбавлених розчинів в яких розчинена речовина підкоряється закону Генрі, розчинник підкоряється закону Рауля. Аналогічно, якщо $c_1 \ll 1$, то $a_1 = \gamma_{10} c_1$ і $a_2 = c_2$.

Регулярні розчини

Характерною особливістю регулярних розчинів є рівність відносних парціальних і інтегральних ентропій такого розчину відповідним значенням цих величин для ідеального розчину, таким чином

$$\Delta S_1 = -R \ln c_1; \quad \Delta S_2 = -R \ln c_2$$

$$\Delta S = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) \quad (11.8)$$

а для надлишкових функцій маємо

$$\Delta S_1^{nad} = \Delta S_2^{nad} = \Delta S^{nad} = 0 \quad (11.9)$$

Для регулярних розчинів маємо

$$\Delta G_1^{nad} = \Delta H_1, \quad \Delta G_2^{nad} = \Delta H_2, \quad \Delta G_1^{nad} = \Delta H_1 \quad (11.10)$$

і також $\Delta H_1 \neq f(T)$, $\Delta H_2 \neq f(T)$, $\Delta H \neq f(T)$, так як

$$\left(\frac{\partial \Delta G_1^{nad}}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial \Delta H_1}{\partial T} = -\Delta S_1^{nad} = 0 \text{ і т.д.}$$

Таким чином, розчин близький до регулярного, якщо теплота його утворення не залежить від температури.

Запишемо основні термодинамічні функції для бінарних регулярних розчинів

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= RT \ln a_1 & \Delta G_2 &= RT \ln a_2 & \Delta G &= RT(c_1 \ln a_1 + c_2 \ln a_2) \\ \Delta H_1 &= RT \ln \gamma_1 & \Delta H_2 &= RT \ln \gamma_2 & \Delta H &= RT(c_1 \ln \gamma_1 + c_2 \ln \gamma_2) \\ a_1(c_1) &= c_1 \gamma_1(c_1) = c_1 \exp\left[\frac{\Delta H_1(c_1)}{RT}\right] \\ a_2(c_2) &= c_2 \gamma_2(c_2) = c_2 \exp\left[\frac{\Delta H_2(c_2)}{RT}\right] \end{aligned} \quad (11.11)$$

З (11.11) витікає, що експериментально знайдена залежність $\Delta H = f(T, P, c_2)$ повністю визначає термодинамічні властивості регулярних розчинів, так як $\Delta H_1 = \Delta H + (1 - c_1) \frac{d\Delta H}{dc_1}$ і $\Delta H_2 = \Delta H + (1 - c_2) \frac{d\Delta H}{dc_2}$, а $a_1(c_1)$, $a_2(c_2)$, ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG визначаються рівняннями (11.11).

В загальному випадку вивчення термодинамічних властивостей розчинів потребує знання функцій $\Delta G_1(T, P, c_1)$ або $\Delta G_2(T, P, c_2)$ бо між ними згідно рівнянь Гіббса-Дюгема існує зв'язок $c_1 d\Delta G_1 + c_2 d\Delta G_2 = 0$, або $c_1 \frac{\partial \Delta G_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \Delta G_2}{\partial c_2} = 0$. Для знаходження ΔG_1 і ΔG_2 треба знати залежності $a_1(T, p, c_1)$ і $a_2(T, p, c_2)$. Так як звичайно експериментальні дослідження термодинамічних властивостей проводять при нормальних умовах ($P = 1 \text{ атм}$) і термодинамічні функції в конденсованому стані при зміні тиску в межах кількох атмосфер практично не змінюються, то достатньо знати залежності $a_1(T, c_1)$ і $a_2(T, c_2)$.

$$\text{Згідно визначення } a_1(T, c_1) = \frac{P_1(T, c_1)}{P_{10}} \text{ і } a_2(T, c_2) = \frac{P_2(T, c_2)}{P_{20}}, \text{ тому}$$

для експериментального їх знаходження треба вимірювати залежності $P_i(T, c_i)$, включаючи випадок $c_i = 1$.

Таким чином, експериментальні дослідження рівноважного тиску над розчином має велике значення для вивчення термодинамічних властивостей розчинів.

Іншим напрямком дослідження металевих розчинів є метод вимірювання е.р.с., яка виникає між електродами з чистого металу i та його сплаву в зворотному ізотермічному процесі переносу іонів i -го сорту в комірці, яка показана на рис.11.1.

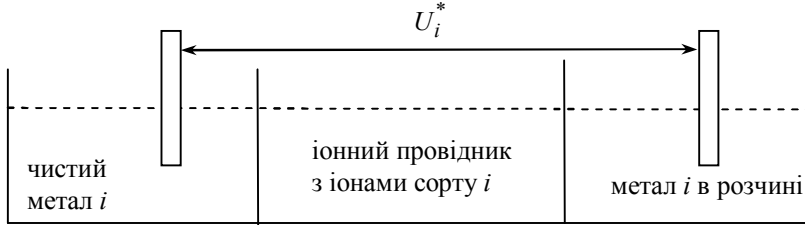


Рис.11.1

Для такого процесу зміна енергії ΔG_i дорівнює роботі електричних сил

$$\Delta G_i = -g_i F_0 U_i^* \quad (11.12)$$

де g_i - валентність або заряд іона сорту i (в електронних одиницях), $F_0 = 96,5 \cdot 10^5 \frac{\text{Кл}}{\text{Кмоль}}$ - число Фарадея, U_i^* - різниця потенціалів між електродами.

Для бінарного розчину

$$\Delta G_1 = -g_1 F_0 U_1^* \quad \Delta G_2 = -g_2 F_0 U_2^* \quad (11.13)$$

Відносні парціальні ентальпії можна розрахувати по рівнянням

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta G_1 - T \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial T} \right)_{P,c} = -g_1 F_0 U_1^* + g_1 F_0 T \left(\frac{\partial U_1^*}{\partial T} \right)_{P,c_1} \\ \Delta H_2 &= \Delta G_2 - T \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial T} \right)_{P,c} = -g_2 F_0 U_2^* + g_2 F_0 T \left(\frac{\partial U_2^*}{\partial T} \right)_{P,c_1} \end{aligned} \quad (11.14)$$

Теплота утворення сплаву має вигляд

$$\Delta H = c_1 \Delta H_1 + c_2 \Delta H_2 = F_0 \left[c_1 g_1 T \left(\frac{\partial U_1^*}{\partial T} \right)_{P,c} + c_2 g_2 T \left(\frac{\partial U_2^*}{\partial T} \right)_{P,c} \right] -$$

$$-F_0(c_1g_1U_1^* + c_2g_2U_2^*) \quad (11.15)$$

Активності компонентів визначаються стандартним чином

$$a_1 = c_1 \exp\left[\frac{\Delta H_1}{RT}\right] \quad a_2 = c_2 \exp\left[\frac{\Delta H_2}{RT}\right]$$

а відносні парціальні та інтегральні ентропії

$$\Delta S_1 = g_1 F_0 \left(\frac{\partial U_1^*}{\partial T} \right)_{P,c} \quad \Delta S_2 = g_2 F_0 \left(\frac{\partial U_2^*}{\partial T} \right)_{P,c} \quad (11.16)$$

$$\Delta S = F_0 \left[c_1 g_1 \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_{P,c} + c_2 g_2 \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_{P,c} \right]$$

При теоретичному розрахунку термодинамічних властивостей металевих розчинів зручніше користуватися термодинамічним потенціалом $F(T, V, c_2)$, при цьому

$$\Delta F_1 = \Delta E_1 - T\Delta S_1 \quad \Delta F_2 = \Delta E_2 - T\Delta S_2 \quad (11.17)$$

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

де ΔE і ΔS розраховуються в рамках квантової теорії або статистичної термодинаміки.

При нормальних умовах ($P = 1 \text{ атм}$) перехід від F до G не викликає ускладнень

$$G = F + PV \quad \text{при } P = 1 \text{ атм } F \gg PV$$

а перехід від змінної V до P виконується з використанням рівняння стану $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

12. Квазіхімічна теорія розчинів

Квазіхімічна теорія розчинів з успіхом використовується для опису властивостей розчинів багато років, але слід пам'ятати що вона базується на спрощеній моделі, має обмежену область застосування і не може бути використана без залучення підгоночних параметрів, які знаходяться експериментально.

Розглянемо основні положення квазіхімічної теорії розчинів.

Модель розчину:

1. Враховується взаємодія тільки між сусідніми атомами в системі, а ефектом взаємодії з більш віддаленими атомами нехтують.

2. Вважається, що енергія взаємодії між атомами в розрахунку на один зв'язок не залежить від концентрації розчину і є параметром теорії (це наближення виконується більш точно, якщо молярні об'єми компонентів близькі один до одного, тобто $V_{10} \cong V_{20}$).
3. В розчині спостерігається необмежена розчинність компонентів (виконується, якщо структури металів в твердому стані однакові).

Нехай в розчині є N_1 атомів I сорту та N_2 атомів II сорту. Маємо парні зв'язки атомів трьох сортів: 1-1, 1-2, 2-2. В якості параметрів теорії виберемо енергії взаємодії вище вказаних парних зв'язків або для зручності ентальпії цих зв'язків - H_{11}, H_{12}, H_{22} . Позначимо через P_{11}, P_{12}, P_{22} відповідно число зв'язків типу 1-1, 1-2, 2-2 в одному молі системи. Таким чином тепловміст 1 молу системи буде дорівнювати

$$H = P_{11}H_{11} + P_{12}H_{12} + P_{22}H_{22} \quad (12.1)$$

В (12.1) вважається, що в якості стандартного стану вибрані насичуючі пари над розчином. Таким чином, H_{11}, H_{12}, H_{22} - є зміни ентальпії в розрахунку на один зв'язок при переході атомів із газоподібного стану в розчин.

Вочевидь, при такому виборі стандартного стану $H_{11}, H_{12}, H_{22} < 0$. Для неупорядкованого розчину знайдемо величини P_{11}, P_{12}, P_{22} . Якщо Z - координаційне число, тобто число найближчих сусідів у кожному атомі, то

$$Z \frac{N}{2} = Z \frac{(N_1 + N_2)}{2} = P_{11} + P_{12} + P_{22} \quad (12.2)$$

де $Z \frac{N}{2}$ - число парних зв'язків в 1 молі речовини.

З (12.2) витікає

$$Z \frac{N_1}{2} = P_{11} + \frac{1}{2} P_{12}, \quad Z \frac{N_2}{2} = P_{22} + \frac{1}{2} P_{12} \quad (12.3)$$

З (12.3) маємо

$$P_{11} = Z \frac{N_1}{2} - \frac{1}{2} P_{12}, \quad P_{22} = Z \frac{N_2}{2} - \frac{1}{2} P_{12} \quad (12.4)$$

Підставляючи (12.4) в (12.1) отримаємо

$$H = \frac{1}{2}ZN_1H_{11} + \frac{1}{2}ZN_2H_{12} + P_{12}\left[H_{12} - \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})\right] \quad (12.5)$$

Ентальпія чистих компонентів до утворення розчину має вигляд

$$H_{10} + H_{20} = \frac{1}{2}ZN_1H_{11} + \frac{1}{2}ZN_2H_{12} \quad (12.6)$$

Таким чином, відносна інтегральна ентальпія

$$\Delta H = H - (H_{10} + H_{20}) = P_{12}\left[H_{12} - \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})\right] \quad (12.7)$$

Знайдемо P_{12} для повністю невпорядкованого розчину

$$P_{12} = W_{12}\left(\frac{ZN}{2}\right) \quad (12.8)$$

де W_{12} - ймовірність для атомів 1 і 2 бути сусідами.

Ймовірність знаходження атома 1 в даному вузлі дорівнює c_1 , а ймовірність знаходження атома 2 в даному вузлі дорівнює c_2 . Ці ймовірності є незалежними, тому загальна ймовірність є їх добутком і з врахуванням їх можливого обміну містами, будемо мати

$$W_{12} = 2c_1c_2 \quad (12.9)$$

Таким чином, для P_{12} маємо

$$P_{12} = c_1c_2ZN \quad (12.10)$$

Враховуючи (12.10), (12.7) можна переписати у вигляді

$$\Delta H = c_1c_2ZN\left[H_{12} - \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})\right] \quad (12.11)$$

$$\text{Введемо позначення } ZN\left[H_{12} - \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22})\right] = A \quad (12.12)$$

$$\text{Таким чином, } \Delta H = c_1c_2A \quad (12.13)$$

де A - узагальнений параметр квазіхімічної теорії розчинів, який не залежить від концентрації розчину у відповідності до моделі цієї теорії.

Для ідеального розчину маємо $\Delta H = 0$

$$H_{12} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}),$$

тобто енергія зв'язку свій-чужий дорівнює половині суми енергії зв'язку свій-свій.

На рис.12.1. показана залежність $\Delta H(c)$ для випадку $A < 0$, тобто від'ємне відхилення від закону Рауля при $c_1 = c_2 = 0,5$ $\Delta H = \frac{A}{4}$.

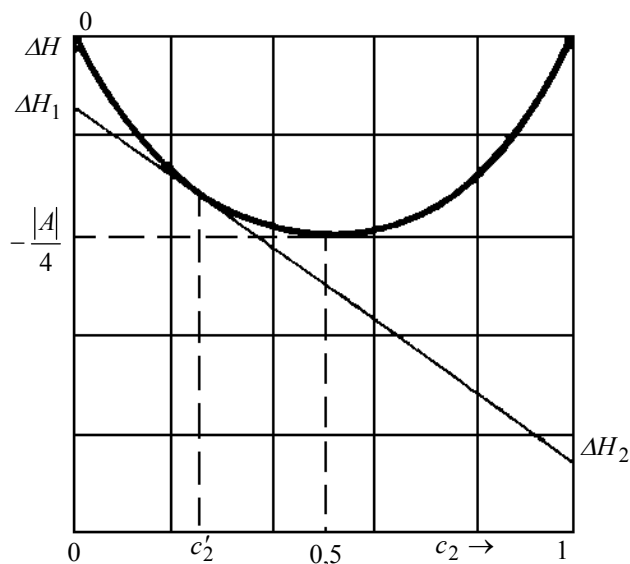


Рис.12.1

Для відносних парціальних термодинамічних функцій ΔH_1 і ΔH_2 маємо вирази

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H + (1 - c_1) \frac{d\Delta H}{dc_1} = c_2^2 A \\ \Delta H_2 &= \Delta H + (1 - c_2) \frac{d\Delta H}{dc_2} = c_1^2 A \end{aligned} \quad (12.14)$$

В наближенні регулярних розчинів, коли $\Delta S_1 = -R \ln c_1$, $\Delta S_2 = -R \ln c_2$ та $\Delta S = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2)$, відносні парціальні та інтегральні вільні енергії Гіббса мають вигляд

$$\Delta G_1 = RT \ln a_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = (1 - c_1)^2 A + RT \ln c_1$$

$$\begin{aligned}\Delta G_2 &= \Delta H_2 - T\Delta S_2 = (1-c_2)^2 A + RT \ln c_2 \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = c_1 c_2 A + RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2)\end{aligned}\quad (12.15)$$

Для ΔH_1 та ΔH_2 маємо

$$\Delta H_1 = (1-c_1)^2 A = RT \ln \gamma_1, \quad \Delta H_2 = (1-c_2)^2 A = RT \ln \gamma_2 \quad (12.16)$$

звідки

$$\begin{aligned}a_1 &= c_1 \gamma_1 = c_1 \exp\left[\frac{(1-c_1)^2 A}{RT}\right] \\ a_2 &= c_2 \gamma_2 = c_2 \exp\left[\frac{(1-c_2)^2 A}{RT}\right]\end{aligned}\quad (12.17)$$

Таким чином, для опису термодинамічних властивостей регулярних розчинів в рамках квазіхімічної теорії розчинів потрібно знати лише один параметр A , який можна визначити експериментально, вимірюючи ΔH , a_1 або a_2 .

Розглянемо сильно розбавлені розчини. В цьому випадку $P_{22} \ll N_2$, по аналогії з (12.10) для P_{22} отримаємо вираз

$$P_{22} = c_2^2 Z N = c_2 N_2 Z \quad (12.18)$$

звідки $\frac{P_{22}}{N_2} = c_2 Z$, якщо $Z = 10$, то $\frac{P_{22}}{N_2} \ll 1$ при $c_2 \cong 10^{-3}$ і розчин буде розбавленим.

Для таких розчинів $\Delta H_2 = A$, $\Delta H_1 = 0$ у відповідності з формулами (12.14), а надлишкова ентропія у відповідності з рівняннями (10.13) та визначенням розбавлених розчинів $a_1 = c_1$, $a_2 = \gamma_{20} c_{20}$ описується виразами

$$\Delta S_1^H = 0, \quad \Delta S_2^H = b \quad (12.19)$$

де $b = -R \left(\frac{\partial T \ln \gamma_{20}}{\partial T} \right) \neq f(c_2)$.

Для відносних парціальних ΔS_1 і ΔS_2 маємо

$$\Delta S_1 = -R \ln c_1, \quad \Delta S_2 = -R \ln c_2 + b \quad (12.20)$$

Відносні парціальні вільні енергії мають вигляд

$$\Delta G_1 = RT \ln c_1,$$

$$\Delta G_2 = RT \ln a_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2 = A + RT \ln c_2 - Tb \quad (12.21)$$

Таким чином, для визначення основних термодинамічних властивостей розбавлених розчинів в рамках квазіхімічної теорії розчинів

$$\ln \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = \exp \left[\frac{A - Tb}{RT} \right]$$

$$a_2 = c_2 \exp \left[\frac{A - Tb}{RT} \right] \quad a_1 = c_1 \quad (12.22)$$

$$\Delta H = c_1 \Delta H_1 + c_2 \Delta H_2 = c_2 A$$

$$\Delta S = c_1 \Delta S_1 + c_2 \Delta S_2 = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) + c_2 b$$

$$\Delta G = c_1 \Delta G_1 + c_2 \Delta G_2 = RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) + c_2(A - Tb)$$

треба знати два параметри A і b .

13. Термодинамічні функції гетерогенних бінарних систем

Термодинамічні системи поділяються на два класи – гомогенні та гетерогенні.

Гомогенні системи – це такі фізично однорідні системи, в яких всі термодинамічні функції однакові в усіх точках системи. При наявності зовнішніх полів деякі термодинамічні функції змінюються безперервно із зміною координат всередині системи.

Гетерогенні системи - це такі системи, які складаються з набору двох або більше фізично однорідних частин, між якими існує поверхня розділу, на яких спостерігаються розриви неперервності термодинамічних функцій. Ці однорідні частини загальної системи називаються фазами. Розглянемо типовий приклад гетерогенної системи для бінарного сплаву з діаграмою стану типу “евтектики”.

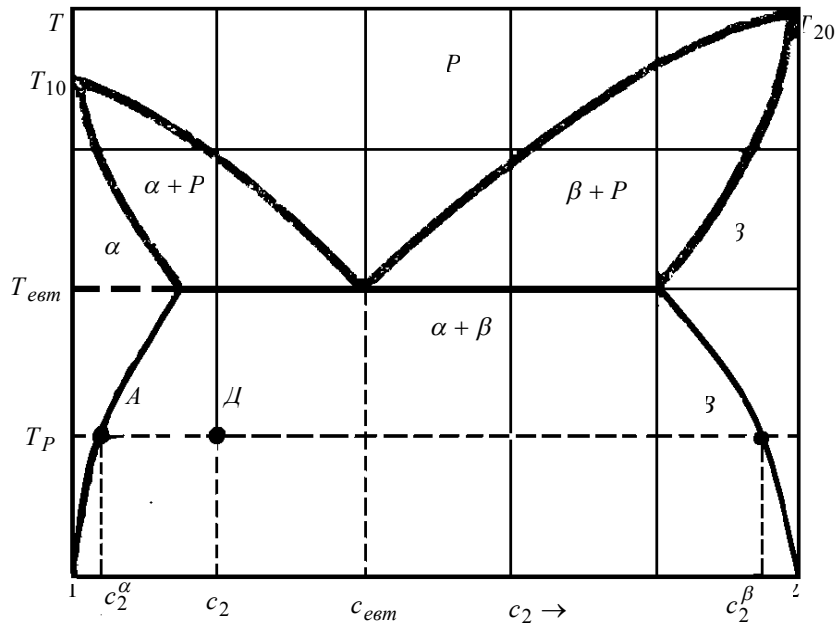


Рис.13.1

(α - твердий розчин 2 в 1, β - твердий розчин 1 в 2, P - рідкий розчин 1 та 2)

Запишемо правило фаз Гіббса

$$f = m + 2 - r, \text{ де } m = 2, \quad (13.1)$$

1. Будемо розглядати розчини α , β , P . В рівновазі знаходяться дві фази: α , β або P та газова фаза, тобто $r = 2$ і $f = 2$.

Всього змінних три: T, P, c_2 . Для цього випадку число незалежних змінних дорівнює двом. Наприклад, T і c_2 , а P є функцією T і c_2 .

2. Розглянемо двухфазну область в конденсованому стані. В рівновазі знаходяться фази α , β та газова фаза тобто $r = 3$ і $f = 1$.

В цьому випадку маємо тільки одну незалежну змінну. Якщо в якості незалежної змінної вибрати T , то будемо $c_2(T)$, $P(T, c_2(T))$: якщо c_2 - то $T(c_2)$, $P(c_2, T(c_2))$.

Для I випадку при $T = const$, $c_2 \neq const$, для II випадку при $T = const$, $c_2 = const$ в кожній фазі. Таким чином, можна зробити висновок: при $f = 1$ і сталих T і P парціальні термодинамічні функції в гетерогенній області є сталими величинами для багатоконпонентних систем з довільним числом компонентів.

При $T = T_p$ гранична розчинність II компоненту в α -твердому розчині дорівнює c_2^α , для β -фази c_1^β або $c_2^\beta = 1 - c_1^\beta$. Таким чином, в двофазній області концентрації c_2^α і c_2^β є величинами сталими і визначаються точками перетину A і B прямої $T_p = const$ з відповідними кривими рівноваги. Парціальні термодинамічні функції в цій області не змінюються при зміні загальної концентрації в системі, однак змінюється відносна кількість кожної фази n_α і n_β .

Для довільної концентрації c_2 можна записати

$$c_2 = \frac{c_2^\alpha n_\alpha + c_2^\beta n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \quad (13.2)$$

$$n_\alpha (c_2 - c_2^\alpha) = n_\beta (c_2^\beta - c_2)$$

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{c_2^\beta - c_2}{c_2 - c_2^\alpha} \quad (13.3)$$

Якщо перейти від числа молей n_α і n_β до мольних концентрацій

$$c_\alpha = \frac{n_\alpha}{n_\alpha + n_\beta}, \quad c_\beta = \frac{n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \quad (13.4)$$

то отримаємо

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{c_2^\beta - c_2}{c_2 - c_2^\alpha} = \frac{BD}{DA}, \quad \frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{c_1^\beta - c_1}{c_1 - c_1^\alpha} \quad (13.5)$$

де $BD = c_2^\beta - c_2$, $DA = c_2 - c_2^\alpha$ - довжини відрізків, які визначають відповідні різниці концентрацій на рис.13.1. Рівняння (13.5) називають правилом відрізків, або правилом важелів – для того щоб визначити кількісне співвідношення фаз, через задану точку D проводять горизонтальну лінію $T_p = const$, відрізки цієї лінії між заданою точкою і точками визначаючими склади фаз, обернено пропорційні концентрації цих фаз.

Поведінка відносних парціальних ΔG_1 і ΔG_2 та активностей a_1 і a_2 в двофазній області приведена на рис.13.2 та 13.3.

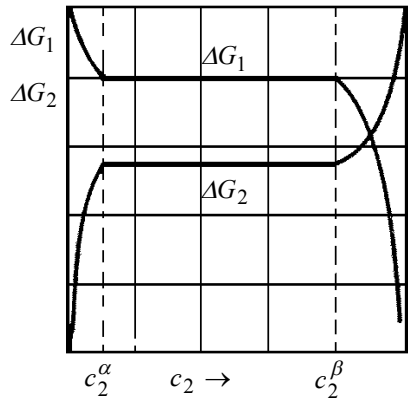


Рис.13.2

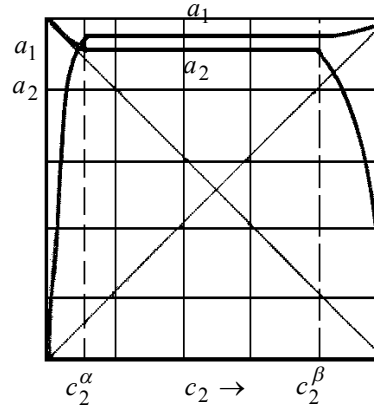


Рис.13.3

Розглянемо поведінку відносних інтегральних термодинамічних функцій в двофазній області

$$\Delta G = c_\alpha \Delta G^\alpha + c_\beta \Delta G^\beta \quad (13.6)$$

де ΔG^α , ΔG^β - відносні інтегральні вільні енергії Гіббса α і β -фаз.

$$\begin{aligned} \Delta G^\alpha &= c_1^\alpha \Delta G_1^\alpha + c_2^\alpha \Delta G_2^\alpha \\ \dots \Delta G^\beta &= c_1^\beta \Delta G_1^\beta + c_2^\beta \Delta G_2^\beta \end{aligned} \quad (13.7)$$

Враховуючи, що $\Delta G_1^\alpha = \Delta G_1^\beta$ та $\Delta G_2^\alpha = \Delta G_2^\beta$ та підставляючи (13.7) в (13.6) отримаємо

$$\Delta G = (c_\alpha c_1^\alpha + c_\beta c_1^\beta) \Delta G_1^\alpha + (c_\alpha c_2^\alpha + c_\beta c_2^\beta) \Delta G_2^\beta \quad (13.8)$$

$$\text{З (13.5) витікає, що } c_\alpha c_1^\alpha + c_\beta c_1^\beta = c_1, \quad c_\alpha c_2^\alpha + c_\beta c_2^\beta = c_2 \quad (13.9)$$

$$\text{тобто } \Delta G = c_1 \Delta G_1^\alpha + c_2 \Delta G_2^\beta = (\Delta G_2^\beta - \Delta G_1^\alpha) c_2 + \Delta G_1^\alpha \quad (13.10)$$

Таким чином, в двофазній області ΔG є лінійною функцією концентрації, оскільки ΔG_1^α і ΔG_2^β в цій області не залежать від концентрації.

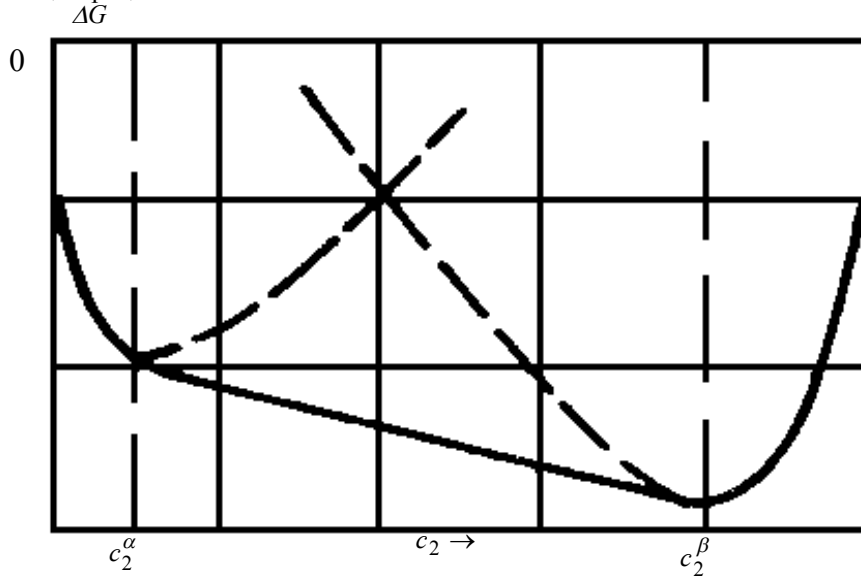


Рис.13.4

В однофазних областях ΔG , ΔG_1^α , ΔG_2^α , ΔG_1^β , ΔG_2^β залежать від концентрації.

Для α -фази

$$\Delta G = c_1 \Delta G_1^\alpha(c_1) + c_2 \Delta G_2^\alpha(c_2) \quad (13.11)$$

Для β -фази

$$\Delta G = c_1 \Delta G_1^\beta(c_1) + c_2 \Delta G_2^\beta(c_2) \quad (13.12)$$

Таким чином, при $T = T_p$ рівняння для ΔG складається з трьох рівнянь: для α -фази, для $\alpha + \beta$ -фаз, для β -фази. З рис.13.4 видно, що в

двохфазній області ΔG менше ніж ΔG в α і β -фазах, що є наслідком загального закону прямування вільної енергії до мінімального значення.

Загальні принципи побудови кривих рівноваги, які розмежують однофазні від двофазних областей. В двофазних областях концентрації компонентів у фазах сталі і відповідають граничній розчинності даного компонента в однофазній області при даній температурі.

Запишемо умови між фазної рівноваги Гіббса

$$\begin{aligned}\mu_1^\alpha(T, P, c_1^\alpha(T)) &= \mu_1^\beta(T, P, c_1^\beta(T)) \\ \mu_2^\alpha(T, P, c_2^\alpha(T)) &= \mu_2^\beta(T, P, c_2^\beta(T))\end{aligned}\quad (13.13)$$

Додамо до них очевидні співвідношення

$$c_1^\alpha(T) + c_2^\alpha(T) = 1, \quad c_1^\beta(T) + c_2^\beta(T) = 1 \quad (13.14)$$

Розв'язок системи рівнянь (13.13) і (13.14) дає нам залежності $c_2^\alpha(T)$, $c_2^\beta(T)$ тобто рівняння кривих рівноваги.

Цілком зрозуміло, що розв'язок системи рівнянь (13.13), (13.14) може бути знайдено, якщо ми маємо аналітичні залежності хімічних потенціалів компонент сплаву від температури, тиску і концентрації.

В загальному випадку такі залежності шукають в рамках мікроскопічної теорії, бо формальна термодинаміка не торкається внутрішньої будови речовини. Але є деякі сплави, які близькі до ідеальних, мають необмежену розчинність в рідкому і твердому станах до яких можна застосувати результати формальної термодинаміки.

Прикладом таких сплавів є сплави з діаграмою стану типу "сигара" (рис.13.5).

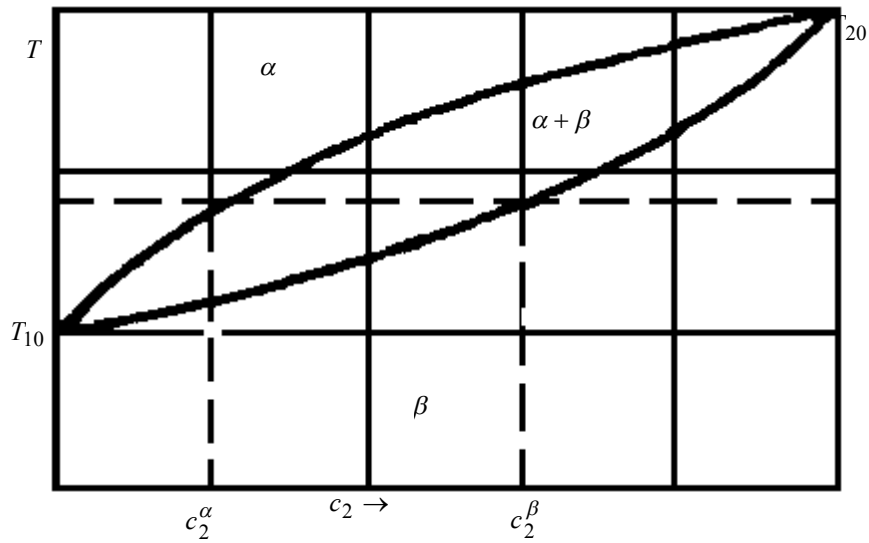


Рис.13.5

В цій системі є дві фази: α - рідкий розчин металів 1 і 2; β - твердий розчин металів 1 і 2. Між лініями ліквідусу і солідуса знаходиться двофазна область. При довільній температурі T , c_2^α - гранична розчинність другого компонента в α -фазі, c_2^β - гранична розчинність другого компонента в β -фазі. Вважаючи, що рідкі і тверді розчини для цієї системи є ідеальними, запишемо вирази для хімічних потенціалів першого і другого компонентів в α і β -фазах.

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= RT \ln c_1^\alpha(T) + \mu_{10}^P, & \mu_1^\beta &= RT \ln c_1^\beta(T) + \mu_{10}^{m\beta} \\ \mu_2^\alpha &= RT \ln c_2^\alpha(T) + \mu_{20}^P, & \mu_2^\beta &= RT \ln c_2^\beta(T) + \mu_{20}^{m\beta} \end{aligned} \quad (13.15)$$

де μ_{10}^P , $\mu_{10}^{m\beta}$, μ_{20}^P , $\mu_{20}^{m\beta}$ - хімічні потенціали I та II компонентів в стандартному стані.

Для нашого випадку, коли $T_{10} < T < T_{20}$ (T_{10}, T_{20} - температури плавлення першого і другого компонентів), метал 1 знаходиться в рідкому стані, метал 2 в твердому стані, тому $\mu_{10}^p, \mu_{20}^{me}$ - рівноважні стандартні стани, $\mu_{10}^{me}, \mu_{20}^p$ - метастабільні рівноважні стани.

Знайдемо різницю між метастабільними і рівноважними стандартними станами

$$\begin{aligned}\mu_{10}^{me} - \mu_{10}^p &= H_1^{me} - TS_1^{me} - H_1^p + TS_1^p = -\Delta H_{10} + T\Delta S_{10} = (T - T_{10})\Delta S_{10} \\ \mu_{20}^p - \mu_{20}^{me} &= H_2^p - TS_2^p - H_2^{me} + TS_2^{me} = \Delta H_{20} + T\Delta S_{20} = \\ &= (T_{20} - T)\Delta S_{20}\end{aligned}\quad (13.16)$$

де $\Delta H_{10}, \Delta H_{20}, \Delta S_{10}, \Delta S_{20}$ - теплоти та ентропії плавлення 1 і 2 металів.

Підставимо (13.15) в (13.13) з врахуванням (13.16) отримаємо

$$\ln \frac{c_1^\alpha(T)}{c_1^\beta(T)} = \frac{(T - T_{10})\Delta S_{10}}{RT}, \quad \ln \frac{c_2^\alpha(T)}{c_2^\beta(T)} = \frac{(T_{20} - T)\Delta S_{20}}{RT}\quad (13.17)$$

або (13.17) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned}\frac{c_1^\alpha(T)}{c_1^\beta(T)} &= \exp\left[\frac{(T - T_{10})\Delta S_{10}}{RT}\right] = A(T) \\ \frac{c_2^\alpha(T)}{c_2^\beta(T)} &= \exp\left[\frac{(T_{20} - T)\Delta S_{20}}{RT}\right] = B(T)\end{aligned}\quad (13.18)$$

Розв'язуючи сумісно (13.18) та (13.14) будемо мати

$$c_2^\alpha(T) = \frac{[1 - A(T)]B(T)}{[B(T) - A(T)]}, \quad c_2^\beta(T) = \frac{[1 - A(T)]}{[B(T) - A(T)]}\quad (13.19)$$

де $A(T)$ та $B(T)$ визначаються з (13.18).

Список рекомендованой литературы

1. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968, 314с.
2. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: В 2-х т. М., Мир, 1979, 821с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1976, 583с.
4. Е.И.Харьков, В.И-Лысов, В.Е.Федоров “Термодинамика металлов”, Киев. изд-во “Вища школа” 1982, 247с.
5. В. М. Глазов “Основы физической химии”, Москва. “Высшая школа” 1981, 364
6. И.П. Базаров. Термодинамика. М.: Высшая школа , 1991, 376с.
7. И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. Термодинамика и статистическая физика. Из-во Московского университета, 1986, 310с.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
3. Перше, друге та третє начала термодинаміки.....	4
4. Метод термодинамічних потенціалів.....	6
5. Термодинамічні функції однокомпонентних систем.....	12
6. Гомогенні та гетерогенні системи. Загальні умови термодинамічної рівноваги.....	23
7. Умови рівноваги в гомогенній системі. Закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги.....	26
8. Умови рівноваги в гетерогенних системах. Правило фаз Гіббса.....	32
9. Парціальні термодинамічні функції для бінарних систем.....	39
10. Відносні парціальні та інтегральні термодинамічні функції....	43
11. Ідеальні розчини.....	46
12. Реальні розчини. Активність компонентів сплаву.....	50
13. Розбавлені та регулярні розчини.....	54
14. Квазіхімічна теорія розчинів.....	58
15. Термодинамічні функції гетерогенних бінарних систем.....	63
Список рекомендованої літератури.....	71
Зміст.....	72

ЗМІСТ

Вступ.....	3
16. Перше, друге та третє начала термодинаміки.....	4
17. Метод термодинамічних потенціалів.....	6
18. Термодинамічні функції однокомпонентних систем.....	12
19. Гомогенні та гетерогенні системи. Загальні умови термодинамічної рівноваги.....	23
20. Умови рівноваги в гомогенній системі. Закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги.....	26
21. Умови рівноваги в гетерогенних системах. Правило фаз Гіббса.....	32
22. Парціальні термодинамічні функції для бінарних систем.....	39
23. Відносні парціальні та інтегральні термодинамічні функції.....	43
24. Ідеальні розчини.....	46
25. Реальні розчини. Активність компонентів сплаву.....	50
26. Розбавлені та регулярні розчини.....	54
27. Квазіхімічна теорія розчинів.....	58
28. Термодинамічні функції гетерогенних бінарних систем.....	63
Список рекомендованої літератури.....	71
Зміст.....	72