

УДК 541.123.6—165:536.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. МЕНЬ, Р. Ю. ДОБРОВИНСКИЙ, член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

**К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ БИНАРНЫХ
«СУБРЕГУЛЯРНЫХ» РАСТВОРОВ**

Активности компонентов бинарных субрегулярных растворов, обсуждаемые в работе (1), могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned}
 a_1 &= c_1 \exp \left\{ \left[-\beta_{n-2,2} + (n-1) \beta_{n-1,1} \right] c_2^2 + \sum_{k=3}^{n-1} \left[-(k-1) \beta_{n-k,k} + \right. \right. \\
 &+ \left. \sum_{r=1}^{k-1} (-1)^{r-1} \frac{(n-k+r)! (k-1)}{r! (n-k)} \beta_{n-k+r,k-r} \right] c_2^k + (n-1) \sum_{r=2}^{n-1} (-1)^{r-1} \beta_{r,n-r} c_2^n \left. \right\}, \\
 a_2 &= c_2 \exp \left\{ \left[(n-1) \beta_{1,n-1} - \beta_{2,n-2} \right] c_1^2 + \sum_{k=3}^{n-1} \left[-(k-1) \beta_{k,n-k} + \right. \right. \\
 &+ \left. \sum_{r=1}^{k-1} (-1)^{k-r-1} \frac{(n-r)! (k-1)}{(n-k)! (k-r)!} \beta_{r,n-r} \right] c_1^k + (n-1) \sum_{r=1}^{n-1} (-1)^{n-r-1} \beta_{r,n-r} c_1^n \left. \right\},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где n — максимальная степень разложения по концентрациям избыточной свободной энергии

$$\Delta Z = N \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ (m_1+m_2 \leq n)}} \alpha_{m_1 m_2} c_1^{m_1} c_2^{m_2} \equiv N \sum_{r=1}^{n-1} \beta_{r,n-r} c_1^r c_2^{n-r}; \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{r,n-r} &= \sum_{\substack{m=2 \\ (r < n-r)}}^{r-1} \sum_{j=1}^{m-1} C_{n-m}^{r-j} \alpha_{j,m-j} + \sum_{j=1}^{r-1} C_{n-r}^{r-j} \alpha_{j,r-j} + \sum_{m=r+1}^{n-r-1} \sum_{j=1}^r C_{n-m}^{r-j} \alpha_{j,m-j} + \\
 &+ \sum_{j=1}^r C_j^r \alpha_{j,n-r-j} + \sum_{m=n-r+1}^n \sum_{j=0}^{n-m} C_{n-m}^j \alpha_{r+m-n+j,n-r-j},
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{n/2,n/2} &= \sum_{m=2}^{n/2-1} \sum_{j=1}^{m-1} C_{n-m}^{n/2-j} \alpha_{j,m-j} + \sum_{j=1}^{n/2-1} C_j^{n/2} \alpha_{j,n/2-j} + \\
 &+ \sum_{m=n/2+1}^n \sum_{j=0}^{n-m} C_{n-m}^j \alpha_{m-n/2+j,n/2-j},
 \end{aligned}$$

(n — четное) *,

$$\begin{aligned}
 \beta_{r,n-r} &= \sum_{m=2}^{n-r-1} \sum_{j=1}^{m-1} C_{n-m}^{r-j} \alpha_{j,m-j} + \sum_{j=1}^{n-r-1} C_j^r \alpha_{j,n-r-j} + \\
 &+ \sum_{m=n-r+1}^{r-1} \sum_{j=0}^{n-r-1} C_{n-m}^j \alpha_{r+m-n+j,n-r-j} + \sum_{j=1}^{r-1} C_{n-2}^{r-j} \alpha_{j,r-j} + \\
 &+ \sum_{m=r+1}^n \sum_{j=0}^{n-m} C_{n-m}^j \alpha_{r+m-n+j,n-r-j}.
 \end{aligned}$$

* В (3) принято, что если нижний индекс суммы больше верхнего, то такая сумма отбрасывается. При вычислении сочетаний C_p^q полагаем $C_0^0 = C_p^0 = 1$; если $q > p$, то $C_p^q = 0$.

В выражении (2) параметры β являются коэффициентами в многочлене при соответствующих степенях c_i . Физический смысл этих параметров легко понять, если рассматривать ΔZ как избыточную энтальпию смешения и ограничиться случаем $n = 3$ (2)

$$\Delta H = \beta_{12}c_1c_2^2 + \beta_{21}c_1^2c_2,$$

$$\beta_{12} = \lim_{c_1 \rightarrow 0} \Delta H_1 = \lim_{c_1 \rightarrow 0} \left[\Delta H + (1 - c_1) \frac{d\Delta H}{dc_1} \right] = \Delta H_1^\infty, \quad (4)$$

$$\beta_{21} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \Delta H_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left[\Delta H + (1 - c_2) \frac{d\Delta H}{dc_2} \right] = \Delta H_2^\infty, \quad (5)$$

где ΔH_i^∞ — значения парциальных величин энтальпий при бесконечном разбавлении i -го компонента. В случае $n = 3$ из $n = 1$ параметров $\beta \equiv \beta_{11}, \beta_{2, n-1}, \beta_{2, n-2}, \dots, \beta_{n-2, 2}, \beta_{n-1, 1}$ лишь два $\beta_{1, n-1}$ и $\beta_{n-1, 1}$ удается выразить через парциальные величины при бесконечном разбавлении одного из компонентов:

$$\Delta H_{1n}^\infty = \sum_{r=0}^{n-1} \beta_{r, n-r} \lim [rc_1^{r-1}(1-c_1)^{n-2} - (n-2)c_1^r(1-c_1)^{n-r-1}] = \beta_{1, n-1}, \quad (6)$$

$$\Delta H_{2n}^\infty = \sum_{r=1}^{n-1} \beta_{r, n-r} \lim [-r(1-c_2)^{r-1}c_2^{n-r} + (n-r)(1-c_2)^r c_2^{n-r-1}] = \beta_{n-1, 1}.$$

Полученный результат легко понять, если рассматривать каждое слагаемое в ΔH как комплекс, состоящий из r атомов сорта 1 и $n - r$ атомов сорта 2. Очевидно, что существование таких комплексов не допускает бесконечного разбавления $c_i \rightarrow 0$, так как пока существует комплекс $c_1^r c_2^{n-r}$ до тех пор концентрация атомов сорта i в комплексе определяется соответствующей степенью. В связи с этим целесообразней в ΔH оставлять лишь слагаемые, содержащие $c_1 c_2^{m-1}$ или $c_1^{m-1} c_2$ ($m \leq n$). После простых преобразований (2) можно получить для случаев $n = 2p$ и $n = 2p - 1$

$$\begin{aligned} \Delta H^{(2p)} &= \Delta H_{11}^\infty c_1 c_2 + \Delta H_{13}^\infty c_1 c_2^3 + \Delta H_{23}^\infty c_1^3 c_2 + \dots + \Delta H_{1, 2p-3}^\infty c_1 c_2^{2p-3} + \\ &+ \Delta H_{2, 2p-3}^\infty c_1^{2p-3} c_2 + \Delta H_{1, 2p-1}^\infty c_1 c_2^{2p-1} + \Delta H_{2, 2p-1}^\infty c_1^{2p-1} c_2, \quad (7) \\ \Delta H^{(2p-1)} &= \Delta H_{12}^\infty c_1 c_2^2 + \Delta H_{21}^\infty c_1^2 c_2 + \dots + \Delta H_{1, 2p-4}^\infty c_1 c_2^{2p-4} + \\ &+ \Delta H_{2, 2p-4}^\infty c_1^{2p-4} c_2 + \Delta H_{1, 2p-2}^\infty c_1 c_2^{2p-2} + \Delta H_{2, 2p-2}^\infty c_1^{2p-2} c_2. \end{aligned}$$

Остановимся на анализе возможных типов концентрационной зависимости активностей компонентов в простейшем случае одного параметра β , когда $\Delta Z = N\beta c_1^{m_1} c_2^{m_2}$:

$$\begin{aligned} a_1 &= c_1 \exp \{ \beta c_1^{m_1-1} (1-c_1)^{m_2} [m_1 - (m_1 + m_2 - 1)c_1] \}, \\ a_2 &= c_2 \exp \{ \beta c_2^{m_2-1} (1-c_2)^{m_1} [m_2 - (m_1 + m_2 - 1)c_2] \}. \quad (8) \end{aligned}$$

Как следует из (8), каждая из активностей при $m_i \neq 1$ (нерегулярные растворы) имеет внутри интервала $0 - 1$ точку, в которой $a_i = c_i^0$. Слева от этой точки должно быть положительное (отрицательное) отклонение от идеальности, справа отрицательное (положительное) при положительном (отрицательном) значении β . Величина c_i^0 находится из условий

$$c_1^0 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - 1}, \quad c_2^0 = \frac{m_2}{m_1 + m_2 - 1}. \quad (9)$$

Легко показать, что

$$(da_i/dc_i)_{c_i=0} = (da_i/dc_i)_{c_i=1} = 1, \quad (10)$$

т. е. отклонение раствора от регулярного ($m_i \neq 1$) не сопровождается отклонением от идеальности ($a_i = c_i$) в области граничных значений.

Для рассмотрения влияния параметров β и m_i на активность проведем численные расчеты для трех наборов: 1) $m_1 = 1, m_2 = 2$; 2) $m_1 = 2, m_2 = 1$; 3) $m_1 = m_2 = 2$ при $\beta = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$.

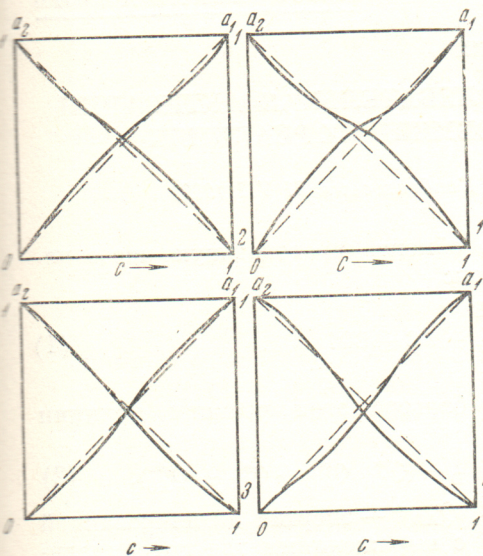


Рис. 1. Концентрационная зависимость активностей компонентов бинарного раствора, первый вариант. 1 — $\beta = 3/2$, 2 — $\beta = 1/2$, 3 — $\beta = -1/2$, 4 — $\beta = -3/2$

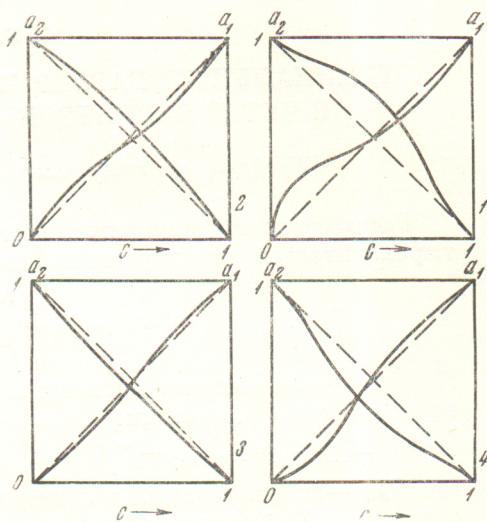


Рис. 2. Концентрационная зависимость активностей компонентов бинарного раствора, третий вариант. 1 — $\beta = 3/2$, 2 — $\beta = 1/2$, 3 — $\beta = -1/2$, 4 — $\beta = -3/2$

Из полученных результатов (см. рис. 1 и 2) видно, что концентрационная зависимость активностей существенно связана не только с параметром β , но и с относительным значением m_1 и m_2 причем в случаях 1 и 2 функциональные зависимости a_1 и a_2 как бы меняются местами: $a_1^{(1)}(c)$ в первом случае имеет такой же вид, как $a_2^{(2)}(c)$ во втором, то же происходит с $a_2^{(1)}(c)$ и $a_1^{(2)}(c)$.

Изменение знака отклонения от идеальной первого компонента в первом случае и второго компонента во втором происходит при $c_1^0 = c_2^0 = 0,5$ в соответствии с (9). В третьем варианте кривые активностей компонентов симметричны, а $c_1^0 = c_2^0 = 2/3$.

Описание экспериментальных кривых концентрационной зависимости активности с помощью выражений (8) позволяет сделать вывод о характере отклонения от регулярности. Это в первую очередь относится к бинарным растворам, активности которых могут менять знак своего отклонения от идеального хода.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
29 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Мень, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров, ДАН, 180, 1, 147 (1968).
2 J. S. L. Leach, Adv. in Phys. Quart. Suppl. Phil. Mag., 16, № 63, ч. 2, 479 (1967).