

В. А. КУРЕПИН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 1 IV 1974)

Как известно, в подавляющей части кристаллических веществ, и в частности твердых растворов, молекулы отсутствуют, а кристаллическая структура образована закономерно расположенными атомами и может иметь несколько видов энергетически и структурно неэквивалентных позиций. Отсутствие обособленных молекул делает произвольным выбор формульных единиц и, следовательно, молярных количеств кристаллических веществ. Другой существенной особенностью твердых растворов является то, что смешиваемые компоненты могут содержать в определенном виде структурных позиций более чем один вид атомов и более чем один атом может приходить на определенные позиции в формульной единице. Все это обуславливает многообразие типов твердых растворов, что отличает их от растворов молекулярных.

Как и другие растворы, твердый раствор может считаться идеальным, если при его образовании отсутствуют тепловой и объемный эффекты, изменение колебательной энтропии равно нулю, а возрастание энтропии при смешении связано с увеличением ее конфигурационной части, т. е. обусловлено дополнительной возможностью перестановки структурных единиц, в виде которых выступают атомы, их дискретные группировки, вакансии. Таким образом, появление энтропии смешения ΔS^M , вызванное увеличением термодинамической вероятности W системы, однозначно определяется числом различных перестановок структурных единиц в растворе Ω_M и в его компонентах $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i$

$$\Delta S^M = k \ln W = k \left(\ln \Omega_M - \sum_i \ln \Omega_i \right). \quad (1)$$

Поскольку образование твердого раствора из компонентов заключается в перераспределении атомов или других структурных единиц внутри каждого вида структурных позиций или между ними, то, за исключением простейших случаев, увеличение числа возможных микросостояний системы и, следовательно, увеличение энтропии системы, нельзя определить, рассматривая смешение как перестановку совершенно условно выбранных формульных единиц компонентов, т. е. подходя к твердым растворам с позиций растворов молекулярных. Поэтому уравнения термодинамики молекулярных растворов совпадают только с уравнениями твердых растворов типа $(A, B \dots)X$, компонентами которых являются соединения $AX, BX, \dots$ (^{1, 2}). Более сложные типы твердых растворов имеют другие термодинамические характеристики, как показано (³) для растворов типа $(A, B \dots)^{\alpha}(X, Y \dots)^{\beta}$, в которых смешение атомов $A, B \dots$ происходит в позициях α , а смешение атомов $X, Y \dots$ в позициях β , и компонентами являются соединения $AX, AY, \dots, BX, BY \dots$. Это подтверждают и исследования термодинамики растворов типа $(A, B)_m^{\alpha}(A, B)_n^{\beta}X$ (⁴⁻⁷), шпинелевых растворов (⁸⁻¹¹).

Многообразие твердых растворов далеко не исчерпывается перечисленными типами. Поэтому целесообразно термодинамическое исследование наиболее общей модели неупорядоченного твердого раствора, которая учитывала бы все отмеченные особенности и могла бы служить для описания термодинамических свойств раствора любого типа. Такая модель должна предусматривать: 1) возможность смешения атомов в нескольких видах

позиций; 2) возможность заселения определенного вида позиций в компоненте раствора атомами нескольких видов; 3) любое общее число атомов, занимающих определенный вид позиций, в одной формульной единице компонента или раствора.

Любую твердую фазу переменного состава можно рассматривать как раствор, компонентами которого являются изоструктурные вещества, отличающиеся друг от друга заселенностью структурных позиций. При термодинамическом анализе формульные единицы раствора и компонентов удобно выбирать одной величины. Пусть при образовании твердого раствора $(A_a B_b \dots Z_z)_q X$ смешение атомов $A, B, \dots, Z$ происходит лишь в одном виде структурных позиций α , а компоненты $1, 2, \dots, i$ имеют состав $(A_{a_1} B_{b_1} \dots Z_{z_1})_q X, (A_{a_2} B_{b_2} \dots Z_{z_2})_q X, \dots (A_{a_i} B_{b_i} \dots Z_{z_i})_q X$, где $a, b, \dots, z$ и $a_i, b_i, \dots, z_i$ — числа атомов $A, B, \dots, Z$, занимающих позиций α в формульной единице раствора и компонента i , X — часть кристаллической постройки, одинаковая у всех компонентов и не участвующая в смешении, $q = a + b + \dots + z = a_i + b_i + \dots + z_i$. При смешении $n_1, n_2, \dots, n_i$ формульных единиц компонентов $1, 2, \dots, i$ образуется n формульных единиц раствора, поэтому мольная доля компонента i в растворе равна $N_i = n_i/n$.

В n формульных единицах раствора число атомов в позициях α равно qn , в том числе an атомов A , bn атомов $B, \dots, zn$ атомов Z . Поэтому число различных перестановок атомов в позициях α равно

$$\Omega_M = qn! / an! \, bn! \, \dots \, zn! \quad (2)$$

В n_i формульных единицах каждого из компонентов i позиции α содержат $q n_i$ атомов и среди них $a_i n_i$ атомов $A, b_i n_i$ атомов $B, \dots, z_i n_i$ атомов Z . Поэтому число различных перестановок атомов составляет

$$\Omega_i = q n_i! / a_i n_i! \, b_i n_i! \, \dots \, z_i n_i! \quad (3)$$

Подставляя уравнения (2) и (3) в уравнение (1) и, используя приближение Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$, находим энтропию смешения, которая для 1 моля раствора, т. е. при n , равном числу Авогадро N_0 , равна

$$\Delta S_\alpha^M = -R \left[\sum_z z \ln z - \sum_i N_i \sum_z z_i \ln z_i \right] \quad (4)$$

Если при образовании твердого раствора смешение атомов происходит в нескольких видах структурных позиций, например в $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, и распределение атомов в каждом виде позиций не зависит от распределения атомов в других позициях, то увеличение термодинамической вероятности системы при образовании раствора равно $W = W_\alpha W_\beta \dots W_\lambda$, где $W_\alpha, W_\beta, \dots, W_\lambda$ — увеличение термодинамической вероятности системы при смешении атомов в позициях $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Поэтому энтропия смешения при образовании раствора равна сумме энтропий, связанных со смешением атомов в определенных видах позиций

$$\Delta S^M = \Delta S_\alpha^M + \Delta S_\beta^M + \dots + \Delta S_\lambda^M \quad (5)$$

Так как образование идеального раствора происходит без теплового эффекта ($\Delta H^M = 0$), то изменение свободной энергии при смешении равно $\Delta G^M = -T \Delta S^M$, а свободная энергия 1 моля раствора $G = \sum_i N_i G_i - T \Delta S^M$,

где G_i — свободная энергия 1 моля компонента i . Подставляя в последнее уравнение значения ΔS^M из (4) и (5) и дифференцируя по числу молей компонента i , получаем выражение химического потенциала

$$\mu_i = G_i + RT \ln \prod_{\lambda} \prod_z \left(\frac{z}{z_i} \right)^{z_i} \quad (6)$$

из которого следует, что активность компонента i в идеальном твердом растворе, которую обозначим a_i , равна произведению выражений $(z/z_i)^{z_i}$, где z и z_i — числа атомов Z в формульной единице раствора и компонен-

та i , для каждого вида атомов Z в каждом виде структурных позиций λ

$$a_i = \prod_{\lambda} \prod_{Z} \left(\frac{z}{z_i} \right)^{z_i} \quad (7)$$

Если образование твердого раствора сопровождается тепловым эффектом ΔH^E , а энтропия смешения отличается от конфигурационной энтропии, рассчитанной по (4) и (5), на ΔS^E , то отклонение раствора от идеальной модели характеризуется коэффициентом активности γ_i компонента i

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial (n_i/N_0)} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = RT \ln \gamma_i, \quad (8)$$

где $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$ — избыточная свободная энергия смешения. Тогда реальная активность компонента i в растворе равна

$$a_i = \gamma_i a_i^0 \quad (9)$$

Величины a_i^0 , γ_i , а следовательно и a_i , зависят от выбранных мольных количеств и при изменении последних в ν раз возводятся в ν -ю степень, поскольку изменение мольного количества приводит к изменению в ν раз показателя степени z_i при неизменности отношения z/z_i в уравнении (7) и к изменению в ν раз величины ΔG^E в уравнении (8).

В простейшем типе идеальных растворов $(A_a B_b \dots Z_z)X$, у которого $a+b+\dots+z=1$, а компонентами являются соединения $AX, BX, \dots ZX$, выполняются равенства $q=a_1=b_2=\dots z_i=1$ и $a=N_1, b=N_2, \dots, z=N_i$ и уравнения (4) и (6) преобразуются в уравнения $\Delta S^M = -R \sum_i N_i \ln N_i$ и

$\mu_i = G_i + RT \ln N_i$. В других типах твердых растворов, даже при допущении их идеальности, активность компонента не равна его мольной доле, а зависимость энтропии и свободной энергии смешения от состава носит более сложный характер. В качестве примера приведем активность альбитового компонента и энтропию смешения плагиоклаза $(Na_x Ca_{1-x})^a (Al_{2-x} Si_{2+x})^b O_8$, допуская идеальность твердого раствора:

$$a_{Na(AlSi_3)O_8} = [x]_a \left((2-x) \left(\frac{2+x}{3} \right)^3 \right)_b,$$

$$\Delta S^M = -R \{ [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]_a + [(2-x) \ln (2-x) + (2+x) \ln (2+x) - 3x \ln x - 4(1-x) \ln 2]_b \}.$$

В заключение подчеркнем важность кристаллохимической характеристики твердого раствора при анализе его термодинамических свойств, и в частности важность сведений о заселенности каждого вида энергетически неэквивалентных структурных позиций как в растворе, так и в выбранных компонентах, поскольку без этих сведений нельзя оценить термодинамическую вероятность и, следовательно, другие термодинамические характеристики модели идеального раствора. Выведенные уравнения описывают термодинамические свойства не только твердых растворов замещения, но и растворов вычитания и внедрения, если вакансии рассматривать в качестве структурных единиц, равноценных атомам.

Институт геохимии и физики минералов
Академии наук УССР
Киев

Поступило
28 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Cuggenheim, *Mixtures*, Oxford, 1952. ² J. H. Hildebrand, R. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, London, 1952. ³ М. Темкин, ЖФХ, т. 20, № 1 (1946). ⁴ R. F. Mueller, *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 26, 581 (1962). ⁵ J. E. Grover, Ph. M. Orville, *ibid.*, v. 33, № 2 (1969). ⁶ Ш. Банно, И. Марсуи, *Очерки физ.-хим. петрологии*, т. 1 (1969). ⁷ А. Navrotsky, *Am. Min.*, v. 56, № 1-2 (1971). ⁸ J. S. Smart, *Phys. Rev.*, v. 94, № 4 (1965). ⁹ H. B. Callen et al., *Phys. Rev.*, v. 103, № 4 (1956). ¹⁰ А. Н. Мень и др., ДАН, т. 156, № 4 (1964). ¹¹ А. Navrotsky, O. J. Kelppa, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, v. 29, № 11 (1967).