

К. Вагнер

**ТЕРМОДИНАМИКА
СПЛАВОВ**

ИЗДАНИЕ ПЕРВОЕ
1954 г.

THERMODYNAMICS OF ALLOYS

by

CARL WAGNER

*Visiting Professor
Department of Metallurgy
Massachusetts Institute of Technology*

Translated by

SVANTE MELLGREN

*Metallurgist
Titanium Division
National Lead Company*

J. H. WESTBROOK

*Research Associate
General Electric
Research Laboratory*

Enlarged and revised translation of the treatise «Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme» from *Handbuch der Metallphysik*, Volume 1, Part 2, edited by G. Masing (Akademische Verlagsgesellschaft Becker and Erler Kom.-Ges., Leipzig, 1940).

1952

ADDISON—WESLEY PRESS, INC.

CAMBRIDGE 42, MASS.

К. ВАГНЕР

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ

Перевод с английского канд. техн. наук А. Г. СПЕКТОРА

Под редакцией докт. хим. наук А. А. ЖУХОВИЦКОГО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1957

АННОТАЦИЯ

В книге изложены основы термодинамики и связи между различными термодинамическими величинами. Описаны приложения классической и статистической термодинамики к изучению двух- и трехкомпонентных металлических растворов. Дан анализ диаграмм состояния сплавов, изложены экспериментальные методы определения теплот растворения, образования химических соединений и реакций в жидких и твердых металлических сплавах, методы измерения активностей компонентов и свободных энергий твердых и жидких сплавов.

Книга рассчитана на научных работников, инженеров и студентов — металлосведов и металлургов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросы термодинамики твердых растворов приобрели особую актуальность в связи с развитием ряда областей физики и техники (жаропрочность, полупроводники и др.) и успехами теории металлургических процессов.

Автор настоящей книги Карл Вагнер один из ведущих, творческих исследователей термодинамики растворов.

В книге помимо строгого и ясного изложения основ термодинамической и статистической теории растворов описаны методики измерения термодинамических характеристик и собран значительный экспериментальный материал. Следует отметить, что книга написана весьма лаконичным языком и изложение материала носит часто конспективный характер. При переводе мы не считали целесообразным изменять стиль автора.

Книга рассчитана на научных работников и интересующихся теорией металловедов и металлургов. Читатель найдет в ней значительный библиографический материал и указатель сплавов.

В последние годы ряд вопросов, разобранных в книге, получил значительное развитие. Это относится к ионной теории шлаков, термодинамике растворов металлоидов в металлах, применению методики меченых атомов для измерения термодинамических характеристик и т. п. Поэтому в разделе библиографии дается список книг и некоторых статей, в которых содержатся ссылки на оригинальные работы последнего времени.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В основу этой книги положена статья автора «Термодинамика металлических многокомпонентных систем», опубликованная в справочнике «Handbuch der Metallphysik» под ред. Г. Мазинга (том 1, часть 2, Лейпциг, 1940). Эта статья была переработана и дополнена автором с учетом данных, опубликованных за последнее десятилетие. Кроме того, книга дополнена главами, касающимися трех- и многокомпонентных систем, эмпирических формул, а также связи между термодинамическими функциями и электронным строением сплавов.

Хотя главной задачей книги является изложение основных принципов термодинамики сплавов, в ней в качестве иллюстративного материала приводится много сведений о конкретных системах. Наиболее важные экспериментальные данные сведены в таблицы. Читатель легко может получить необходимые сведения о той или иной системе, воспользовавшись индексом сплавов и библиографией, содержащей 419 источников.

Термодинамика металлических фаз, содержащих неметаллические элементы, как водород, углерод, азот, серу и фосфор, также рассматривается в настоящей книге — главным образом в порядке иллюстрации основных положений. Однако данные об этих системах являются далеко не полными.

Многие задачи термодинамики сплавов еще ожидают своего решения. Автор надеется, что настоящая монография может принести пользу при дальнейших исследованиях в этой важной области.

Сентябрь 1951

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

1. Введение

Термодинамическими исследованиями двойных и многокомпонентных металлических систем преследуют различные цели. Термодинамические данные нужны для определения условий равновесия между жидкими (или твердыми) сплавами и газовой фазой или шлаком, что в особенности важно для реакций, используемых в металлургии и термической обработке. Термодинамические данные, кроме того, могут служить количественной базой для анализа диаграмм состояния. И, наконец, сочетание результатов термодинамических исследований с электрическими, магнитными и рентгеноструктурными данными позволяет получить более глубокое представление о строении металлических фаз.

Термодинамические измерения одних величин часто делают возможным расчет других, без каких-либо специальных допущений. Можно, например, вычислить калориметрические данные из температурных зависимостей характеристик равновесия (гл. I, п. 9); можно также вычислить концентрационную зависимость упругости пара компонента 2 в двойном сплаве, если известна такая зависимость для компонента 1 (гл. I, п. 7).

В книге широко применяется количественная обработка термодинамических данных без введения специальных рабочих гипотез, а также кратко освещено применение приближенных методов статистической механики.

Под сплавом понимается любая многокомпонентная металлическая система. При данных давлении, температуре и составе сплав может быть гомогенным (однофазным) и гетерогенным (многофазным). Имеется несколько параллельных классификаций фаз, образованных несколькими компонентами. Эти классификации группируют сплавы аналогичным (хотя и не в полной степени) образом.

1. Классификация растворов или фаз по их положению на диаграмме состояния

а) При добавке второго компонента раствор или фаза данного состава во многих случаях могут быть получены непрерывным образом из чистого металла, без фазового превращения. В этом

случае говорят о первичном растворе второго (растворенного) компонента в первом (растворителе). Примерами могут служить растворы углерода в жидком железе; аустенит (раствор углерода в гамма-железе); альфа-латунь (твердый раствор цинка в меди). При полной смешиваемости (например, для жидких и твердых сплавов Ag-Au) растворителем можно считать любой из двух металлов.

б) Противоположность первичных твердых растворов представляют так называемые промежуточные фазы. Их нельзя получить из чистого компонента путем непрерывного прибавления к нему другого вещества, но они появляются только при достижении определенной концентрации (например, β -латунь).

2. Классификация фаз по степени упорядоченности атомов

а) Жидкий сплав. Многокомпонентная фаза без дальнего порядка.

б) Неупорядоченный раствор замещения. Атомы растворенного вещества распределены более или менее произвольно в узлах решетки растворителя (например, α -латунь и β -латунь в системе Cu—Zn при высокой температуре).

в) Твердый раствор внедрения. Атомы одного металла образуют, в основном, упорядоченную структуру, тогда как атомы другого компонента беспорядочно размещены в междоузлиях этой структуры (например, аустенит в системе Fe—C).

г) Кристаллическая фаза с упорядоченным распределением атомов. Атомы компонентов образуют две вставленные друг в друга решетки (например, упорядоченная β -латунь).

Упорядоченность возрастает от а) к г). Хотя понятия «упорядоченный» и «неупорядоченный» характеризуют предельные случаи, принадлежность той или иной фазы к одной из этих групп обычно не вызывает сомнений. Относительная редкость переходных случаев, т. е. частичной упорядоченности, позволяет достаточно надежно пользоваться приведенной классификацией. Эти специальные случаи следует рассматривать особо, пользуясь количественной оценкой степени упорядоченности.

Как было указано выше, классификации 1 и 2 группируют сплавы по различным признакам. Однако, как правило, первичные твердые растворы оказываются неупорядоченными растворами замещения или внедрения, а промежуточные фазы часто имеют упорядоченное распределение атомов. Тем не менее возможны (и действительно встречаются) случаи непрерывного перехода от чистого металла к упорядоченному твердому раствору (см. гл. III, п. 5); наблюдались также промежуточные фазы, имеющие строение неупорядоченных твердых растворов замещения (например, β -латунь при высокой температуре).

Электронное строение, т. е. концентрация валентных электронов (электронов проводимости), и характер связи электронов с ионами металла являются основой третьей классификации металлических твердых растворов. Однако во многих случаях нельзя сделать четкого различия между электронами проводимости и электронами, принадлежащими только одному атому, в особенности у металлов переходных групп. В связи с этим однозначная классификация металлов и сплавов по их электронному строению невозможна. Тем не менее понятие об электронах проводимости должно быть сохранено, так как существуют системы, которые не отклоняются сколько-нибудь значительно от идеализированных моделей, предполагающих наличие свободных электронов. Этот вопрос изложен в книгах Делингера [63], Мотта и Джонса [260] и Зейтца [338, 339]. Значение числа валентных электронов становится особенно очевидным из исследований [17, 18, 19, 132, 419], хотя стехиометрические составы промежуточных фаз часто имеют отклонения от обычных правил неорганической химии. Сложность вопроса можно иллюстрировать следующими примерами.

1. Нет сомнения, что в щелочных металлах валентные электроны можно отличить от электронов, принадлежащих к внутренним оболочкам металлических ионов. Большой атомный объем таких металлов объясняется тем, что расположение электронов в катионах подобно их расположению в атомах благородных газов, в связи с чем электроны проводимости не проникают в заметной степени во внутренние электронные оболочки. На это особенно отчетливо указывает малая величина энергии ионизации атомов щелочных металлов. Квазисвободный электронный газ в щелочном металле занимает в связи с этим сравнительно большой объем между металлическими ионами, что сказывается на атомном объеме жидких и твердых щелочных металлов. Для жидких сплавов щелочных металлов нельзя ожидать высоких значений теплоты смешения, так как ионы в чистых металлах и в сплавах находятся на больших взаимных расстояниях и энергия их взаимодействия по-видимому невелика.

2. Металлы первой подгруппы периодической системы (Cu, Ag и Au) тоже имеют, в основном, один электрон проводимости на каждый атом, что, в частности, можно заключить по их слабому диамагнетизму. Однозарядные ионы с четным числом электронов не имеют магнитного момента. Так как электронная оболочка ионов отлична от оболочки атомов инертного газа, то электроны проводимости могут проникать весьма далеко вглубь ионов, на что указывает высокая энергия ионизации атомов Cu, Ag и Au. Следовательно, каждый из этих ионов представляет собой значительно более глубокую потенциальную яму для электронов проводимости, чем ионы щелочных металлов. Благодаря относительно большой вероятности нахождения электронов в этой потенциальной яме,

атомные объемы Cu, Ag и Au сравнительно малы. Сплавы Cu Ag, Ag-Au и Cu-Au также содержат по одному электрону проводимости на атом. Для них нельзя ожидать значительных энергий связи, поскольку ионы имеют практически одинаковые электронные конфигурации. Влияние взаимодействия соседних ионов по сравнению с ролью электронов проводимости невелико. Возможно, что различие в глубине потенциальных ям ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ также имеет значение, как, например, в случае сплавов щелочных и благородных металлов, рассматриваемых далее.

3. Если щелочные металлы образуют сплавы с Cu, Ag или Au, то сохраняется электронная концентрация, равная одному электрону на атом. Вероятность нахождения электронов проводимости в сравнительно глубоких потенциальных ямах Cu^+ , Ag^+ или Au^+ при этом достаточно велика. Так как при образовании сплавов щелочных металлов с Cu, Ag или Au их объем по сравнению с суммой объемов чистых металлов заметно уменьшается [17], то следует считать, что средняя электронная плотность вблизи ионов Cu^+ , Ag^+ или Au^+ превышает один электрон проводимости на каждый ион. Это означает, что в дополнение к электронам проводимости, поставляемым благородными металлами, электроны щелочных металлов, с некоторой вероятностью, также находятся в потенциальных ямах ионов благородных металлов. Переход электронов к потенциальным ямам благородных ионов является, по-видимому, главной причиной освобождения энергии при образовании сплавов щелочных металлов с благородными. Согласно Паулингу [279] этот вопрос тесно связан с «электроотрицательностью», т. е. способностью атома притягивать к себе электроны.

4. Как уже упоминалось, чистое золото обладает слабым диамагнетизмом; на каждый атом имеется один электрон проводимости, а ионы Au^+ с четным числом электронов не имеют магнитного момента. В твердых сплавах Pd-Au при содержании около 50% (атомн.) Pd магнетизм изменяется лишь в слабой степени. Отсюда можно заключить, что атомы палладия в сплаве не имеют магнитного момента, т. е. что они присутствуют, вероятнее всего, как нейтральные атомы с четным числом электронов. Если электроны проводимости поставляются только золотом, то их концентрация должна уменьшаться по мере замещения золота палладием. При 50% (атомн.) Pd концентрация электронов проводимости достигает примерно 0,5 на атом. Установлено, что при дальнейшем увеличении содержания палладия магнитная восприимчивость быстро возрастает, поскольку ионы Pd^+ с нечетным числом электронов и соответствующим магнитным моментом замещают ионы Au^+ ; при этом концентрация электронов проводимости сохраняется приблизительно постоянной. Аналогичные явления имеют место в системах Ag — Pd и Cu — Pd, а также в сплавах Pt с Cu, Ag и Au [386, 387, 260].

5. Кристаллические решетки β - и γ -латуни обнаружены в промежуточных фазах многих других систем. Юм-Розери [132] указал, что в кристаллических решетках этой серии отношение числа валентных электронов к числу атомов примерно одно и то же для различных легирующих металлов. При этом молярная доля не остается постоянной, если валентности компонентов отличаются от валентностей в системе $\text{Cu} - \text{Zn}$. Так, например, структура γ -латуни появляется в системе $\text{Cu} - \text{Zn}$ при атомном отношении 5 : 8, а в системе $\text{Cu} - \text{Al}$ при 9 : 4, что отвечает концентрации валентных электронов по 21 на каждые 13 атомов. Согласно Джонсу [155] в решетке этого типа при указанном выше отношении числа электронов к числу атомов имеет место относительный минимум фермиевской энергии электронов.

Значение электронной концентрации для термодинамических функций в дальнейшем нашло дополнительные доказательства в эмпирических соотношениях, полученных Юм-Розери. В сплавах Cu-Zn , Cu-Ga , Cu-Ge и многих аналогичных системах предел растворимости в α -фазе отвечает различным молярным концентрациям, но примерно одной и той же электронной концентрации 1.4 при условии, что разность атомных радиусов не превышает 15%.

Дальнейшие доказательства получены на основании систематических исследований тройных сплавов. Эти результаты обобщены Рейном [284].

Юм-Розери и его сотрудники не дали количественных соотношений между термодинамическими функциями отдельных фаз. Однако результаты их сравнительных исследований указывают на значение электронной концентрации для таких термодинамических величин, как активность и относительная парциальная молярная свободная энергия, даже более отчетливо, нежели большинство измерений этих величин в конкретных системах. Тем не менее качественную схему, предложенную Юм-Розери и его школой, еще следует увязать с результатами экспериментального определения термодинамических величин.

6. Парциальная молярная свободная энергия металла может быть формально представлена как сумма соответствующих величин для ионов и электронов.

Изменение концентрации электронов проводимости ведет к значительному изменению фермиевской энергии электронов. В связи с этим можно ожидать изменения парциальной молярной свободной энергии или активности растворенного металла, если концентрация электронов проводимости изменяется при добавлении других легирующих элементов. Гиммлер [127] дал такое объяснение изменению растворимости водорода в твердой и жидкой меди при добавке никеля, олова, цинка и других элементов. Дальнейшие выводы были сделаны Вагнером [392]. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе II, п. 4.

7. Промежуточные фазы, такие как Mg_2Pb , Mg_2Sn , Cd_3Sb_2 , Ag_2Te и Bi_3Te_3 представляют переходные случаи, приближающиеся к типичным гетерополярным связям (см. Цинтль [419] и др.) В порядке грубого приближения можно писать $(Mg^{2+})_2 Pb^{4-}$, $(Mg^{2+})_2 Sn^{4-}$, $(Cd^{2+})_3 (Sb^{3-})_2$ и т. д. Образование промежуточных фаз с упорядоченным распределением атомов можно, таким образом, рассматривать как прямое следствие существования ионов с противоположными зарядами.

В настоящем обзоре термин «интерметаллическое соединение» намеренно избегается из-за его неопределенности. Этот вопрос рассмотрен Вестгреном и Фрагменом [409—412], Хэггом [99], Цинтлем [419] и др. Уже в химии понятие «химическое соединение» имеет двойкий смысл и может означать:

а) макроскопическое количество индивидуальных молекул, т. е. групп атомов, характеризующихся определенной пространственной конфигурацией и существующих сравнительно длительное время;

б) промежуточную фазу, имеющую приблизительно идеальный стехиометрический состав, являющуюся частью системы и неспособную в значительной степени растворять образующие ее элементы.

В классической органической химии определения а) и б) также перекрываются, так как, даже в кристаллах, молекулы, характерные для газов и растворов, присутствуют в виде отдельных групп. То же имеет место у таких неорганических соединений, как H_2 , I_2 , HCl и т. д. Однако в кристалле $NaCl$ нет индивидуальных молекул типа $NaCl$. Здесь каждый атом Na имеет в качестве ближайших равноотстоящих соседей шесть атомов Cl и соответственно каждый атом Cl имеет шесть соседних атомов Na .

Структура кристалла $NaCl$ не может служить доказательством того, что для существования промежуточной фазы необходимо определенное структурное расположение атомов. Фаза $AgI-\alpha$ с упорядоченной решеткой иода, но с произвольным распределением внедренных атомов серебра, показывает, что упорядоченность не является единственной причиной наличия максимума или минимума свойств при стехиометрическом составе.

Большее значение у таких солеподобных соединений имеет переход электронов от одного атома к другому, вследствие чего образуются ионы Na^+Cl^- или Ag^+I^- . Способность таких фаз растворять добавочные количества металлических или галоидных атомов крайне мала. Другим следствием является наличие минимума электропроводности и максимума прозрачности при стехиометрическом отношении между металлом и неметаллом.

Таким образом, химическое соединение, понимаемое в неорганической химии как промежуточная фаза с приблизительно стехиометрическим составом и малой способностью к присоединению дополнительных атомов каждого из компонентов, может возник-

нуть при двух различных условиях: а) упорядоченная атомная структура кристаллической фазы; б) расположение электронов, обеспечивающее образование ионов, или неполярных связей, например SiC.

Оба типа упорядоченности возможны только при определенных атомных концентрациях. Отсюда следует, что степень порядка должна убывать при отклонении от этой концентрации. Следует также указать, что свойства, чувствительные к неупорядоченности (электропроводность, прозрачность и другие), имеют максимальное или минимальное значение вблизи этого состава. Показано [259, 338], что это в особенности верно для солеподобных соединений (полупроводников).

Следует проводить тщательное разграничение между приведенными выше определениями. Часто считают, что «соединение», которое известно вначале как промежуточная твердая фаза, продолжает существовать до некоторой степени и в жидком сплаве. Примером может служить система Mg — Bi с промежуточной фазой Mg_3Bi_2 . Против этого можно возразить, что в жидком сплаве наличие индивидуальных молекул, имеющих характер продолжительно существующих определенных групп атомов, невероятно, поскольку таких молекул нет в кристаллическом состоянии. Ближний порядок в жидком сплаве имеет случайный характер. Важно, однако, что электронное строение твердой промежуточной фазы отлично от чистого металла. В сплавах Mg-Bi с отношением атомов 3 : 2 распределение электронов, приблизительно соответствующее ионной формуле $(Mg^{2+})_3 (Bi^{3-})_2$, по-видимому, возможно как для твердого, так и для жидкого состояний. Эта гипотеза может быть проверена при помощи электрических и магнитных измерений. Как и в полупроводниках, можно ожидать минимума электропроводности вблизи составов, отвечающих обычным валентным отношениям.

При переходе от растворов, имеющих избыток электроположительных составляющих, к растворам с избытком электроотрицательных следует ожидать изменения знака эффекта Холла и знака термоэлектродвижущей силы, как это было обнаружено у PbS и PbSe [7, 12, 76, 258] и Bi_2Te_3 [87].

2. Независимые переменные

Для определения термодинамического состояния системы в дальнейшем рассматриваются следующие независимые переменные:

- а) температура T ;
- б) внешнее давление P , которое обычно принимается постоянным и равным 1 атм. Для твердых или жидких фаз колебания ± 1 атм не имеют практического значения;

в) количество молей n_1, n_2, \dots, n_i компонентов 1, 2, i . Для металлов 1 моль = 1 грамм-атому.

Концентрации отдельных компонентов характеризуются молярными долями x_1, x_2, \dots, x_i . Поскольку экспериментальные данные о системах с числом компонентов больше двух сравнительно немногочисленны, дальнейшее изложение ограничивается бинарными системами. В этом случае справедливы уравнения

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (I-1)$$

$$x_2 = 1 - x_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (I-2)$$

Все интенсивные свойства не зависят от количества вещества и определяются только отношениями; это позволяет во многих случаях применять следующий ряд независимых переменных: температуру T , внешнее давление P , молярную долю одного компонента x_1 или x_2 и полное число молей $n = n_1 + n_2$.

Величины, относящиеся к компонентам, обозначаются значками снизу, например n_1, n_2 ; фазы — значками сверху. Молярные свойства чистых веществ обозначаются заглавными буквами со значками сверху. Например, V_1° указывает на молярный объем чистого компонента 1. Индексы, обозначающие фазу, обычно опускаются, кроме тех случаев, когда это может вызвать недоразумение.

Исследованию концентрационных зависимостей термодинамических функций уделена большая часть настоящей книги. Эти зависимости являются основными для всех химических равновесий, включая равновесия в сплавах. Температурной зависимости термодинамических свойств уделяется внимание лишь в связи с зависимостью их от концентрации. Влияние изменения давления, как не имеющее практического значения, в книге не рассматривается.

3. Основные термодинамические функции

Следующие функции применяются для описания термодинамического поведения системы из нескольких компонентов: объем V , энтропия S , энергия E , энтальпия (теплосодержание) $H = E + PV$, свободная энергия Гельмгольца $A = E - TS$, свободная энергия Гиббса $F = E + PV - TS = H - TS$.

Для принятых условий ($P = \text{const} = 1 \text{ ат}$ и T — независимая переменная) свободная энергия Гиббса является характеристической функцией и поэтому применяется вместо A . Энтальпия H служит дополнительной функцией.

Приведенные выше обозначения относятся к произвольному количеству вещества. Соответствующие молярные величины получаются делением их на число молей λn_i . Эти величины обозна-

чаются соответствующей заглавной буквой с индексом m , например, молярный объем $V_m = V/\Sigma n_i$, и т. д. Для обозначения молярных значений функций для отдельных фаз применяются заглавные буквы с указанием фазы сверху и компонента внизу.

4. Парциальные молярные величины

Для описания термодинамического поведения компонентов в данной фазе (расплаве, твердом растворе, промежуточной фазе) применяются так называемые парциальные молярные величины: парциальный молярный объем компонента i

$$\bar{V}_i = \partial V / \partial n_i;$$

парциальная молярная энтропия компонента i

$$\bar{S}_i = \partial S / \partial n_i;$$

парциальная молярная энтальпия компонента i

$$\bar{H}_i = \partial H / \partial n_i;$$

парциальная молярная свободная энергия (химический потенциал) компонента i

$$\bar{F}_i = \partial F / \partial n_i.$$

Для всех этих производных независимыми переменными являются в соответствии с гл. I, п. 2 величины P, T, n_1, n_2, \dots . Парциальные молярные величины для фаз, состоящих только из одного компонента, очевидно, являются идентичными с соответствующими молярными величинами, введенными в гл. I, п. 3.

Между молярными и парциальными молярными величинами существует важное соотношение. Рассмотрим в качестве примера объем. Из определения парциальной молярной величины ($\bar{V}_i = \partial V / \partial n_i$) следует, что изменение объема, вызванное изменением числа молей на dn_1, dn_2, \dots , будет равно

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots \quad (I-3)$$

Начиная от произвольно малого количества вещества и принимая постоянное отношение между приращениями dn_1, dn_2, \dots , можно сохранять постоянство молярных долей в непрерывно увеличивающейся системе. При постоянных давлении, температуре и составе интенсивные величины $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots$ также остаются постоянными. Отсюда следует, что для системы, содержащей n_1, n_2, \dots молей, интегрирование уравнения (I-3) приводит к уравнению

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots \quad (I-4)$$

Разделив обе стороны этого уравнения на общее число молей, получим слева молярный объем, а справа — произведения молярных долей и парциальных молярных объемов

$$V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 + \dots \quad (\text{I-5})$$

Полный дифференциал уравнения (I-4) без сохранения постоянства отношений dn_1/dn_2 и т. д. имеет следующий вид:

$$dV = [n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots] + [\bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots]. \quad (\text{I-6})$$

Из сопоставления уравнений (I-6) и (I-3) следует, что первый член в скобках в правой части уравнения (I-6) должен быть равен нулю. Деля на общее число молей и вводя молярные доли, получим

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 + \dots = 0. \quad (\text{I-7})$$

В уравнении (I-6) дифференциалы $d\bar{V}_1, d\bar{V}_2, \dots$ представляют изменения парциальных молярных величин, вызванные изменениями состава при постоянных P и T . В бинарных системах молярная доля x_2 является единственной независимой переменной, необходимой для определения состава. Из уравнения (I-7) можно получить другое уравнение, впервые выведенное Дюгемом

$$x_1 (\partial \bar{V}_1 / \partial x_2) + x_2 (\partial \bar{V}_2 / \partial x_2) = 0. \quad (\text{I-8})$$

Дифференцируя (I-5) по x_2 и применяя (I-8), а также условие $x_1 + x_2 = 1, dx_1 = -dx_2$, действительное для бинарных систем, имеем

$$(\partial V_m / \partial x_2) = \bar{V}_2 - \bar{V}_1. \quad (\text{I-9})$$

Из сочетания (I-5) и (I-9) следует, что парциальные молярные объемы \bar{V}_1 и \bar{V}_2 могут быть вычислены из молярного объема V_m и изменения молярного объема с изменением состава

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 (\partial V_m / \partial x_2), \quad (\text{I-10})$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) (\partial V_m / \partial x_2) \quad (\text{I-11})$$

или в более симметричной форме

$$\bar{V}_1 = V_m + (1 - x_1) (\partial V_m / \partial x_1), \quad (\text{I-12})$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) (\partial V_m / \partial x_2). \quad (\text{I-13})$$

Парциальные молярные величины можно определить графически. Молярный объем V_m наносят в функции молярной доли x_2 и проводят касательную к кривой в точке, отвечающей данному

составу. Пересечения касательной с ординатами $x_2=0$ и $x_2=1$ дают парциальные молярные величины \bar{V}_1 и \bar{V}_2 (рис. 1).

Уравнения (I-3) — (I-13) действительны не только для объемов, но также и для парциальных молярных энтропии, энтальпии и свободной энергии. Эти уравнения действительны также и для относительных парциальных молярных величин, определение которых дается в следующем разделе. Графическое построение, приведенное на рис. 1, применимо также и для этих последних величин.

5. Относительные величины

Для полного определения термодинамических функций необходимо выбрать стандартные состояния для энергии и энтропии. В настоящей книге более общее нахождение стандартного состояния не является ни необходимым, ни желательным. Часто бывает достаточно определить разницу между значением функции для компонента в растворе и соответствующим значением для чистого компонента, т. е. использовать состояние чистого вещества в качестве стандартного. По Льюису и Рэнделу [210] разница между парциальной молярной величиной для компонента в растворе и молярной величиной для чистого вещества называется относительной

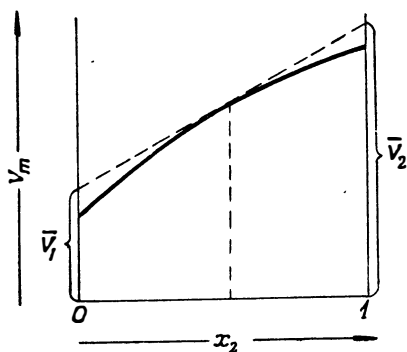


Рис. 1. Молярный объем V_m как функция молярной доли x_2

парциальной величиной. Преимуществом такого выбора стандартного состояния является простота значения относительных величин и сравнительная легкость получения их из опыта.

Для обозначения относительных парциальных молярных величин применяется надстрочный индекс M (от mixing — смешение). Обычно в качестве стандартного выбирается термодинамически наиболее устойчивое состояние чистого вещества при данной температуре. Однако в особых случаях можно принимать за стандартные состояния переохлажденные жидкости (см. гл. IV, п. 2).

1. Согласно определению относительным парциальным молярным объемом V_i^M вещества i является разность между парциальным молярным объемом вещества i в растворе \bar{V}_i и молярным объемом чистого вещества V_i^0 при данных значениях P и T

$$V_i^M = \bar{V}_i - V_i^0 \quad (\text{I-14})$$

Парциальный молярный объем $\bar{V}_i = \partial V / \partial n_i$ согласно определению представляет собой изменение объема бесконечно большого количества раствора данного состава при добавлении одного моля вещества i . Относительный парциальный молярный объем V_i^M вещества i есть соответственно изменение полного объема, имеющее место, когда 1 моль чистого вещества i смешивается с бесконечно большим количеством раствора данного состава. Аналогичные определения принимают также и для следующих относительных парциальных молярных величин.

2. Относительная парциальная молярная энтропия, называемая также парциальной молярной энтропией смешения,

$$S_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ \quad (\text{I-15})$$

есть изменение полной энтропии при смешении 1 моля чистого веществ i с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных значениях P и T . Изменение энтропии определяется в свою очередь как тепловой эффект, деленный на соответствующую температуру, если процесс смешения производится обратимым и изотермическим путем. На практике относительная парциальная молярная энтропия S_i^M может быть определена косвенным образом, как это описано в гл. I, п. 9, уравнения (I-98), (I-103) и (I-104).

3. Относительная парциальная молярная энтальпия, называемая также парциальной молярной теплотой смешения,

$$H_i^M = \bar{H}_i - H_i^\circ \quad (\text{I-16})$$

есть изменение общей энтальпии при смешении 1 моля чистого вещества i с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных значениях P и T . Парциальная молярная теплота смешения измеряется непосредственно в калориметре. Она означает тепло, которое необходимо добавить при обратимом смешении, происходящем без получения или затраты работы, не считая работы расширения. Обычно определяют интегральную теплоту смешения (I-29) и затем вычисляют парциальные теплоты смешения при помощи уравнений (I-33) и (I-34).

Вместо измерения в калориметре парциальную молярную теплоту смешения можно вычислить из температурной зависимости относительной парциальной молярной свободной энергии, как это будет показано уравнениями (I-101) и (I-102).

4. Относительная парциальная молярная свободная энергия, называемая также парциальной молярной свободной энергией смешения, есть изменение полной свободной энергии при смешении 1 моля чистого вещества i с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных значениях P и T

$$F_i^M = \bar{F}_i - F_i^\circ \quad (\text{I-17})$$

Относительная парциальная молярная свободная энергия F_i^M может быть измерена как работа, которую необходимо произвести над системой в процессе обратимого изотермического смещения. Работа расширения PV_i^M при этом исключается.

Наряду с другими применяются следующие экспериментальные методы определения свободной энергии.

а) Обратимое изотермическое смещение может быть выполнено путем изотермической дистилляции. В случае идеального поведения газовой фазы имеет место выражение

$$F_i^M = RT \ln (p_i/p_i^\circ), \quad (\text{I-18})$$

где R — универсальная газовая постоянная;

p_i° — парциальное давление пара чистого металла;

p_i — парциальное давление пара металла над раствором.

Если известны p_i и p_i° , можно вычислить F_i^M .

б) Обратимый и изотермический перенос материи может быть выполнен в гальваническом элементе следующего типа:

| | | |
|------------|----------------------|------------|
| чистый | ионный проводник | металл i |
| металл i | с ионами металла i | в сплаве |

Если валентность металла i в ионном проводнике (водный раствор, расплавленная соль, твердая соль и т. д.) равна z_i , то один грамм-атом металла переносится слева направо количеством электричества $z_i F$ ($1F = 96500$ кулонов = одному электрохимическому эквиваленту). Соответствующее количество произведенной над системой работы определяется как произведение электродвижущей силы \mathcal{E} и количества электричества $z_i F$, взятое со знаком минус

$$F_i^M = -z_i F \mathcal{E}. \quad (\text{I-19})$$

Это выражение предполагает, что электродвижущая сила считается положительной, если положительный полюс элемента, схематически изображенного выше, находится справа. Дальнейшие подробности приводятся в гл. VI, п. 2.

Аналогично уравнению (I-8) для парциального молярного объема имеются также дифференциальные уравнения, связывающие между собой относительные парциальные молярные величины двух компонентов бинарной смеси

$$x_1 (\partial V_1^M / \partial x_2) + x_2 (\partial V_2^M / \partial x_2) = 0, \quad (\text{I-20})$$

$$x_1 (\partial S_1^M / \partial x_2) + x_2 (\partial S_2^M / \partial x_2) = 0, \quad (\text{I-21})$$

$$x_1 (\partial H_1^M / \partial x_2) + x_2 (\partial H_2^M / \partial x_2) = 0, \quad (\text{I-22})$$

$$x_1 (\partial F_1^M / \partial x_2) + x_2 (\partial F_2^M / \partial x_2) = 0. \quad (\text{I-23})$$

Особое значение имеет уравнение (I-23). Если относительная парциальная молярная свободная энергия компонента 2 измерена как функция x_2 , то относительная парциальная молярная свободная энергия компонента 1 может быть вычислена как

$$F_1^M(x_2) = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial F_2^M}{\partial x_2} dx_2. \quad (I-24)$$

Нижний предел интегрирования определяется условием $F_1^M = 0$ для чистого вещества 1, т. е. при $x_2 = 0$. Интегрирование (I-24) по частям дает следующее выражение, удобное для многих практических приложений

$$F_1^M(x_2) = \int_0^{x_2} \frac{F_2^M}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2 F_2^M}{1-x_2}. \quad (I-25)$$

Дальнейшие упрощения могут быть получены при введении коэффициентов активности, как это показано в гл. I, п. 7.

Наряду с относительными парциальными молярными величинами для индивидуальных веществ можно также дать определение относительных интегральных молярных величин. Относительный интегральный молярный объем V^M есть разность между объемом одного моля раствора V_m и суммой объемов чистых веществ, присутствующих в рассматриваемом растворе. Отсюда для бинарного раствора

$$V^M = V_m - (x_1 V_1^\circ + x_2 V_2^\circ) \quad (I-26)$$

или с учетом (I-5) и (I-14)

$$V^M = x_1 V_1^M + x_2 V_2^M. \quad (I-27)$$

Иными словами, относительный интегральный молярный объем V^M есть изменение объема при образовании одного моля сплава из x_1 молей чистого вещества 1 и x_2 молей чистого вещества 2.

Таким же образом вводится понятие относительной интегральной молярной энтропии

$$S^M = S_m - (x_1 S_1^\circ + x_2 S_2^\circ) = x_1 S_1^M + x_2 S_2^M. \quad (I-28)$$

Особое значение имеет относительная интегральная молярная энтальпия, называемая также теплотой смешения или теплотой образования одного грамм-атома сплава

$$H^M = H_m - (x_1 H_1^\circ + x_2 H_2^\circ) = x_1 H_1^M + x_2 H_2^M. \quad (I-29)$$

Это — тепло, которое должно быть затрачено при образовании одного моля сплава из x_1 молей чистого вещества 1 и x_2 молей

чистого вещества 2, т. е. величина, определяемая непосредственно в калориметре.

Подобным же образом дается определение относительной интегральной молярной свободной энергии

$$F^M = F_m - (x_1 F_1^\circ + x_2 F_2^\circ) = x_1 F_1^M + x_2 F_2^M, \quad (I-30)$$

т. е. работы, необходимой для обратимого и изотермического образования одного моля сплава из x_1 молей чистого вещества 1 и x_2 молей чистого вещества 2 (за исключением работы расширения).

При статистических расчетах (см. гл. II, п. 2—4) получают сначала относительную интегральную молярную энтропию, из которой подсчитывают относительные парциальные молярные энтропии. Заменяя в (I-12) и (I-13) объемы на энтропии, получим

$$S_1^M = S^M + (1 - x_1) (\partial S^M / \partial x_1), \quad (I-31)$$

$$S_2^M = S^M + (1 - x_2) (\partial S^M / \partial x_2). \quad (I-32)$$

Таким же образом получаем для парциальных теплот смешения

$$H_1^M = H^M + (1 - x_1) (\partial H^M / \partial x_1), \quad (I-33)$$

$$H_2^M = H^M + (1 - x_2) (\partial H^M / \partial x_2) \quad (I-34)$$

и для относительных парциальных молярных свободных энергий

$$F_1^M = F^M + (1 - x_1) (\partial F^M / \partial x_1), \quad (I-35)$$

$$F_2^M = F^M + (1 - x_2) (\partial F^M / \partial x_2). \quad (I-36)$$

Алгебраические вычисления H_1^M и H_2^M , а также F_1^M и F_2^M могут быть заменены графическими. На это указывалось в связи с уравнениями (I-12) и (I-13) и рис. 1 (см. также рис. 7).

Иногда нужно определить концентрационную зависимость относительной интегральной молярной свободной энергии из экспериментальных значений относительной парциальной молярной свободной энергии F_2^M для одного из компонентов. Используя уравнения (I-25) и (I-30) получаем

$$F^M = (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{F_2^M}{(1 - x_2)^2} dx_2. \quad (I-37)$$

Соответствующим выражением для интегральной молярной теплоты смешения H^M будет

$$H^M = (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{H_2^M}{(1 - x_2)^2} dx_2. \quad (I-38)$$

6. Идеальные растворы

Жидкий или твердый раствор называется идеальным, если:

а) изменение объема при смешении чистых компонентов равно нулю

$$V^M = 0, \quad (I-39)$$

б) теплота смешения равна нулю

$$H^M = 0, \quad (I-40)$$

в) парциальное давление пара каждого компонента пропорционально его молярной доле. Это означает, что при всех концентрациях соблюдается закон Рауля при условии, что пары следуют законам идеальных газов и, следовательно, парциальные давления равны летучестям. На основании (I-18) имеем

$$F_i^M = RT \ln x_i. \quad (I-41)$$

Наиболее полное приближение к идеальным растворам дают смеси изотопов. Большей частью система 1—2 практически является идеальной, если молекулярные объемы компонентов 1 и 2 приблизительно равны и энергии взаимодействия пар атомов 1—1, 1—2 и 2—2 мало отличаются друг от друга. Впрочем в главе II, п. 2 будет показано, что раствор может быть идеальным и без соблюдения последнего условия.

7. Активности, коэффициенты активности и избыточные величины

Активности и коэффициенты активности по определению Льюиса [208, 210] связаны непосредственно с изменением свободной энергии. Для наших целей активность a_i вещества i в данном растворе может быть определена как отношение давления его пара над раствором p_i к давлению пара чистого металла p_i° при той же температуре; при этом предполагается, что парообразная фаза ведет себя как идеальный газ. Таким образом

$$a_i = p_i/p_i^\circ. \quad (I-42)$$

Стандартное состояние, удовлетворяющее этому определению, отличается от стандартного состояния, выбираемого обычно для водных растворов. В большинстве исследований концентрированных растворов активность чистого вещества принимается равной единице, так что в предельном случае, близком к чистой фазе, она становится равной молярной доле. В растворах электролитов, напротив, стандартное состояние выбирается так, чтобы активность совпадала с концентрацией в противоположном предельном случае, т. е. при бесконечном разбавлении.

Согласно (I-18) относительная парциальная молярная свободная энергия вещества i может быть выражена как

$$F_i^M = RT \ln a_i. \quad (I-43)$$

Коэффициент активности определяется как отношение активности a_i к молярной доле x_i

$$f_i = a_i/x_i. \quad (I-44)$$

Другими словами, коэффициент активности представляет собой величину, на которую следует помножить молярную долю x_i , чтобы получить активность a_i , т. е.

$$a_i = x_i f_i. \quad (I-45)$$

Основанием для введения активностей и коэффициентов активности является тот факт, что в идеальных смесях активности равны молярным долям. Множество реальных систем, таких как жидкие сплавы и твердые растворы с неограниченной растворимостью, не отклоняются от идеального поведения в сколь угодно значительной степени, благодаря чему коэффициенты активности часто мало отличаются от единицы.

Типичные кривые, изображающие активность в функции молярной доли для жидких сплавов, показаны на рис. 2. Положительные отклонения от закона Рауля (кривая II) обычно имеют место в системах, в которых смешение компонентов сопровождается поглощением тепла, как, например, в системах Pb—Cd, Cd—Sn, Cd—Zn, Bi—Hg, Pb—Hg, Sn—Hg, Sn—Zn. Отри-

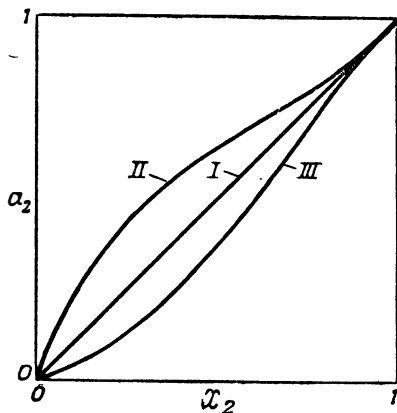


Рис. 2. Активность компонента 2 в бинарной системе 1—2 как функция молярной доли x_2 :

I — идеальный раствор; II — положительное отклонение от закона Рауля; III — отрицательное отклонение от закона Рауля

цательные отклонения, напротив, наблюдаются в системах, в которых при смешении составляющих тепло выделяется, как, например, в сплавах Ag—Cd, Ag—Mg, Au—Zn, Cu—Zn, Hg—K, Hg—Na, Hg—Tl.

Дифференциальное уравнение (I-23) для относительных парциальных молярных свободных энергий F_1^M и F_2^M после введения активностей и коэффициентов активности по (I-43) и (I-45) дают известные уравнения Гиббса — Дюгема:

$$x_1 (\partial \ln a_1 / \partial x_2) + x_2 (\partial \ln a_2 / \partial x_2) = 0, \quad (I-46)$$

$$x_1 (\partial \ln f_1 / \partial x_2) + x_2 (\partial \ln f_2 / \partial x_2) = 0. \quad (I-47)$$

Таким образом, если активность или коэффициент активности одного из компонентов известны как функции молярной доли, то активность или коэффициент активности другого компонента могут быть вычислены путем интегрирования уравнения, подобного (I-24)

$$\ln f_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} dx_2. \quad (I-48)$$

Для облегчения интегрирования можно, согласно Льюису и Рэндэлу [209], принять за аргумент величину $\ln f_2$, определяя в зависимости от нее x_2 и $1-x_2$. В качестве нижнего предела интегрирования в (I-48) принимается $\ln f_2^\circ = \ln f_2$ для $x_2 = 0$.

Тогда

$$\ln f_1 = - \int_{\ln f_2^\circ}^{\ln f_2(x_2)} \frac{x_2}{1-x_2} d \ln f_2. \quad (I-49)$$

Вместо такого интегрирования можно предложить интегрирование по частям

$$\ln f_1 = \int_0^{x_2} \frac{\ln f_2}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \ln f_2. \quad (I-50)$$

Интеграл в (I-50) может быть легко вычислен графически или алгебраически, поскольку, в соответствии с гл. II, п. 3, 4 и 5, $\ln f_2$ часто изменяется приблизительно пропорционально величине $(1-x_2)^2$, отвечающей первому члену разложения, как указано в гл. II, п. 5.

Не следует переоценивать точности термодинамических величин, вычисленных косвенным путем по уравнению (I-50), или аналогичным образом, в первую очередь потому, что эти соотношения включают дроби вида $(\ln f_2)/(1-x_2)^2$, в которых числитель и знаменатель становятся весьма малыми при x_2 , стремящемся к единице. Для получения удовлетворительной точности для $(\ln f_2)/(1-x_2)^2$ требуется, таким образом, сравнительно высокая точность определения $\ln f_2$ для растворов, богатых компонентом 2.

Поскольку точность определения величины $\ln f_2$ всегда ограничена, измерения этой величины для малых значений $(1-x_2)$ нецелесообразны. На практике пользуются экстраполяцией значений $(\ln f_2)/(1-x_2)^2$ до малых значений $(1-x_2)$. По Скотчхарду [307] отклонение относительной парциальной молярной свободной энергии F_i^M от соответствующей величины $RT \ln x_i$ для идеального раствора может быть названо избыточной парциальной моляр-

ной энергией компонента и обозначается символом F_i^E . Согласно (I-43) и (I-45)

$$F_i^E = F_i^M - RT \ln x_i = RT \ln f_i. \quad (I-51)$$

В соответствии с этим избыточная интегральная молярная свободная энергия F^E раствора определяется как отклонение относительной интегральной молярной свободной энергии от соответствующей величины для идеального раствора, т. е. от $RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$:

$$F^E = F^M - RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = RT (x_1' \ln f_1' + x_2' \ln f_2'). \quad (I-52)$$

Уравнения (I-35) — (I-37) для относительной свободной энергии действительны также для избыточных энергий:

$$F_1^E = F^E + (1 - x_1) (\partial F^E / \partial x_1); \quad (I-53)$$

$$F_2^E = F^E + (1 - x_2) (\partial F^E / \partial x_2); \quad (I-54)$$

$$F^E = (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2. \quad (I-55)$$

Избыточные значения энтальпии и объема совпадают с соответствующими относительными величинами, определенными в гл. I, п. 5, поскольку относительные величины для энтальпии и объема у идеальных растворов равны нулю.

Избыточная парциальная молярная энтропия компонента на основании (I-105), гл. I, п. 9, определяется как

$$S_i^E = S_i^M + R \ln x_i. \quad (I-56)$$

Соответственно избыточная интегральная молярная энтропия равна

$$S^E = S^M + R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (I-57)$$

Недавно Даркин [55] показал возможность приложения общих уравнений Гиббса — Дюгема к тройным и многокомпонентным системам для вычисления интегральной избыточной молярной свободной энергии и парциальной избыточной молярной свободной энергии или коэффициентов активности для всех компонентов, если известен коэффициент активности одного компонента. Для многокомпонентной системы можно написать аналогично (I-35)

$$F_i^M = F^M + (1 - x_i) (\partial F^M / \partial x_i), \quad (I-58)$$

где $\partial F^M / \partial x_i$ — частная производная от F^M по молярной доле компонента i при постоянных температуре, давлении и всех отношениях

молярных долей кроме отношений, содержащих x_i . Рассмотрим тройную систему с компонентами 1, 2 и 3. Пусть определена активность компонента 2. Тогда по (I-58) для $i = 2$ имеем

$$F_2^M = F^M + (1 - x_2) \left(\partial F^M / \partial x_2 \right)_{x_1/x_3}, \quad (\text{I-59})$$

что для избыточных величин дает

$$F_2^E = F^E + (1 - x_2) \left(\partial F^E / \partial x_2 \right)_{x_1/x_3}. \quad (\text{I-60})$$

Деля (I-60) на $(1 - x_2)^2$, получаем после преобразований

$$\left\{ \frac{\partial [F^E / (1 - x_2)]}{\partial x_2} \right\}_{x_1/x_3} = \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2}. \quad (\text{I-61})$$

Опуская дальнейшие преобразования, которые можно найти в [55], приводим конечный результат интегрирования

$$F^E = (1 - x_2) \left[\int_1^{x_2} \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1/x_3} - x_1 \left[\int_1^0 \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_3/x_1 = 0} - x_3 \left[\int_1^0 \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1/x_3 = 0}. \quad (\text{I-62})$$

Чтобы вычислить интегральную избыточную молярную свободную энергию сплава данного состава, необходимо, таким образом, определить значения парциальной избыточной молярной свободной энергии компонента 2: а) для различных значений x_2 и постоянного отношения x_1/x_3 , отвечающего условию $x_1/x_3 = \text{const}$ для первого интеграла, и б) для различных значений x_2 в бинарных системах 1—2 и 2—3, отвечающих условиям $x_3/x_1 = 0$ и $x_1/x_3 = 0$ соответственно для второго и третьего интегралов.

Если значения F^E определены для всей тройной системы, парциальные избыточные молярные свободные энергии и коэффициенты активности компонентов 1 и 3 могут быть получены из уравнений, аналогичных (I-58)

$$RT \ln f_1 = F_1^E = F^E + (1 - x_1) \left(\partial F^E / \partial x_1 \right)_{x_2/x_3}, \quad (\text{I-63a})$$

$$RT \ln f_3 = F_3^E = F^E + (1 - x_3) \left(\partial F^E / \partial x_3 \right)_{x_1/x_2}. \quad (\text{I-63b})$$

Эллиот и Чипмен [78] и Мелгрэн [254] определили с помощью измерения электродвижущих сил активность кадмия в тройных системах Pb — Cd — Bi, Pb — Cd — Sn и Sn — Cd — Bi. Подставив полученные значения в (I-62), они вычислили интегральную избыточную молярную свободную энергию F^E для этих тройных

сплавов. Значения F^E для $x_{Cd} = 0$, отвечающие двойным системам Pb — Bi, Pb — Sn и Sn — Bi, были сравнены со значениями F^E , полученными непосредственно из исследований этих бинарных систем. Измерением электродвижущей силы была определена активность менее благородных компонентов этих бинарных систем (соответственно свинца и олова), откуда по уравнению (I-55) были вычислены значения F^E для бинарных систем. Совпадение значений F^E , вычисленных различными способами, в ряде случаев было вполне удовлетворительным. Однако F^E ($x_{Cd} = 0$) по уравнению (I-62) является малой разностью сравнительно больших величин. В связи с этим точность значения $F^E(x_{Cd} = 0)$, полученная измерением в тройных системах, не очень высока, несмотря на значительную точность лежащих в основе вычислений данных об электродвижущей силе. В целом точность, достигаемая при термодинамических расчетах, основанных на измерении активности одного из компонентов с использованием уравнений Гиббса — Дюгема, ограничена для тройных систем в еще большей степени, чем для бинарных.

Если значения F^E для бинарной системы 1—3 известны, то целесообразно, как указывают Эллиот и Чипмен [78], интегрировать уравнение (I-61) при $x_2 = 0$ в качестве нижнего предела

$$F^E = \left[F^E(x_2 = 0) + (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{F_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_2/x_3}. \quad (I-64)$$

Другое решение задачи Даркина приводится ниже. Поскольку парциальная молярная свободная энергия компонента 2 предполагается известной, целесообразно ввести следующие молярные отношения в качестве независимых переменных (кроме температуры и давления):

$$y = n_3/(n_1 + n_3), \quad (I-65)$$

$$x_2 = n_2/(n_1 + n_2 + n_3), \quad (I-66)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= (n_1 + n_3)(1 - y); & n_2 &= (n_1 + n_3)x_2/(1 - x_2); \\ n_3 &= (n_1 + n_3)y. \end{aligned} \right\} (I-67)$$

Из общего уравнения Гиббса — Дюгема

$$[n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + n_3 d\bar{F}_3 = 0]_{P, T} \quad (I-68)$$

и уравнений (I-67) следует

$$(1 - y) (\partial\bar{F}_1/\partial y) + [x_2/(1 - x_2)] (\partial\bar{F}_2/\partial y) + y (\partial\bar{F}_3/\partial y) = 0, \quad (I-69)$$

$$(1 - y) (\partial\bar{F}_1/\partial x_2) + [x_2/(1 - x_2)] (\partial\bar{F}_2/\partial x_2) + y (\partial\bar{F}_3/\partial x_2) = 0. \quad (I-70)$$

После дифференцирования (I-69) по x_2 и (I-70) по y и вычитания соответственных сторон полученных уравнений имеем

$$(\partial \bar{F}_1 / \partial x_2) + (\partial \bar{F}_2 / \partial y) / (1 - x_2)^2 - (\partial \bar{F}_3 / \partial x_2) = 0. \quad (\text{I-71})$$

Комбинируя (I-70) и (I-71) и решая относительно неизвестных $\partial \bar{F}_1 / \partial x_2$ и $\partial \bar{F}_3 / \partial x_2$, получаем

$$\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial x_2} = - \frac{y}{(1 - x_2)^2} \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial y} - \frac{x_2}{1 - x_2} \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial x_2}, \quad (\text{I-72})$$

$$\frac{\partial \bar{F}_3}{\partial x_2} = \frac{1 - y}{(1 - x_2)^2} \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial y} - \frac{x_2}{1 - x_2} \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial x_2}. \quad (\text{I-73})$$

Выражения этого вида являются большей частью наиболее удобными формами уравнения Гиббса — Дюгема для тройных систем, если задана парциальная молярная величина для одного из компонентов в функции состава и требуется определить производные парциальных молярных величин для других компонентов. Необходимо отметить, что могут быть получены только производные от \bar{F}_1 и \bar{F}_3 по x_2 при постоянном отношении $y = n_3 / (n_1 + n_3)$; производные же от \bar{F}_1 и \bar{F}_3 по y или производные по молярной доле компонента 1 при постоянном отношении x_2 / x_3 не могут быть вычислены. Это ограничение является принципиальным, так как оно связано с числом независимых вторых производных от молярной свободной энергии в тройных системах [333(a)]. Специальные следствия для предельного случая разбавленного раствора компонента 2 в смеси компонентов 1 и 3 были рассмотрены Вагнером [389].

Уравнения (I-72) и (I-73) могут быть переписаны для избыточных парциальных молярных свободных энергий

$$\frac{\partial F_1^E}{\partial x_2} = - \frac{y}{(1 - x_2)^2} \frac{\partial F_2^E}{\partial y} - \frac{x_2}{1 - x_2} \frac{\partial F_2^E}{\partial x_2}, \quad (\text{I-74})$$

$$\frac{\partial F_3^E}{\partial x_2} = \frac{1 - y}{(1 - x_2)^2} \frac{\partial F_2^E}{\partial y} - \frac{x_2}{1 - x_2} \frac{\partial F_2^E}{\partial x_2}. \quad (\text{I-75})$$

Следуя приближению, предложенному Даркиным, можно подчитать значения F_1^E и F_3^E из одних только экспериментальных значений F_2^E . Предельное значение F_1^E для компонента 2 как растворителя (т. е. $x_2 \rightarrow 1$) получается путем приложения уравнения (I-74) к бинарной системе 1—2. Интегрирование (I-74) по частям дает

$$\begin{aligned}
 F_1^E(x_2 \rightarrow 1) = & - \left[\int_0^1 \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial F_2^E}{\partial x_2} dx_2 \right]_{\nu=0} = - \left[\frac{x_2 F_2^E}{1-x_2} - \right. \\
 & \left. - \int \frac{F_2^E dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{x_2=0, \nu=0}^{x_2=1; \nu=0} = \left[\int_0^1 \frac{F_2^E dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{\nu=0}, \quad (I-76)
 \end{aligned}$$

где принимается $F_2^E/(1-x_2) \rightarrow 0$ при $x_2 \rightarrow 1$. Необходимые для этого условия были указаны Даркиным [55]. После интегрирования (I-74) при данном отношении $y = n_3/(n_1 + n_3)$ и при x_2 в качестве нижнего предела, а также при использовании (I-76) получаем

$$\begin{aligned}
 F_1^E(y_1, x_2) = & F_1^E(x_2 \rightarrow 1) + \left[\int_1^{x_2} (\partial F_1^E / \partial x_2) dx_2 \right]_{\nu} = \\
 = & \left[\int_0^1 \frac{F_2^E dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{\nu=0} + \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \right. \\
 & \left. - \frac{x_2 F_2^E}{1-x_2} \right\}_{\nu}. \quad (I-77)
 \end{aligned}$$

Для компонента 3 из (I-75) следует

$$F_3^E(x_2 \rightarrow 1) = \left[\int_0^1 \frac{F_2^E dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{\nu=1}, \quad (I-78)$$

$$\begin{aligned}
 F_3^E(y_1, x_2) = & F_3^E(x_2 \rightarrow 1) + \left[\int_1^{x_2} (\partial F_3^E / \partial x_2) dx_2 \right]_{\nu} = \\
 = & \left[\int_0^1 \frac{F_2^E dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{\nu=1} + \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + (1-y) \frac{\partial}{\partial y} \frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 F_2^E}{1-x_2} \right\}_{\nu}. \quad (I-79)
 \end{aligned}$$

Уравнения (I-63a) и (I-63b) могут быть преобразованы в (I-77) и (I-79), поскольку они отличаются только последовательностью дифференцирования и интегрирования. С практической точки зрения предпочтительно сначала дифференцировать, а затем интегри-

ровать, как это сделано в (I-77) и (I-79). В этом случае легче оценить погрешности наименее точных операций графического и численного дифференцирования, поскольку эти операции выполняются в первую очередь.

Если известны термодинамические функции бинарной системы, можно интегрировать (I-74) и (I-75) при постоянном значении y и нижнем пределе x_2

$$F_1^E(y_1, x_2) = F_1^E(y_1, x_2 = 0) + \left\{ \int_0^{x_2} \left[\frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 F_2^E}{1-x_2} \right\}_y, \quad (\text{I-80})$$

$$F_3^E(y_1, x_2) = F_3^E(y_1, x_2 = 0) + \left\{ \int_0^{x_2} \left[\frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} + (1-y) \frac{\partial}{\partial y} \frac{F_2^E}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 F_2^E}{1-x_2} \right\}_y. \quad (\text{I-81})$$

Подинтегральные выражения, взятые в скобки в уравнениях (I-80) и (I-81), могут быть получены графически путем рассмотрения отрезков, отсекаемых на осях ординат касательной к кривой $F_2^E(y)$ при определенном значении y . Уравнения (I-80) и (I-81) в общем дают большую точность, чем (I-77) и (I-79), если известны значения $F_1^E(y_1, x_2 = 0)$ и $F_3^E(y_1, x_2 = 0)$.

Значения F_1^E и F_3^E , вычисленные по (I-80) и (I-81) для различных y , должны иметь общий предел при $x_2 \rightarrow 1$. Обычно это правило не соблюдается из-за погрешности в определении F_2^E .

Наиболее вероятные значения находятся по методу наименьших квадратов, конечно если экспериментальные данные оправдывают применение этого метода.

Приведенные выше уравнения действительно не только для гомогенных тройных систем, но также и для систем с гетерогенными областями. Однако если область гомогенности первичного раствора компонента 2 является узкой, то для пользования уравнениями (I-77) и (I-79) необходимы весьма точные измерения в этой области.

8. Разбавленные растворы

При большом избытке вещества 1 в бинарной системе говорят о растворе вещества 2 (растворенного) в веществе 1 (растворителе). При уменьшении концентрации вещества 2 получается так называемый идеальный разбавленный раствор. В этом случае атомы вещества 2 находятся так далеко друг от друга, что взаимодействием между этими атомами можно пренебрегать; значение имеет только взаимодействие между атомами растворителя и растворенного вещества.

Для идеальных разбавленных растворов имеют место соотношения

$$H_2^M = H_2^{M(0)} \text{ (независимо от } x_2), \quad (I-82)$$

$$F_2^M = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 + RT \ln f_2^{\circ}. \quad (I-83)$$

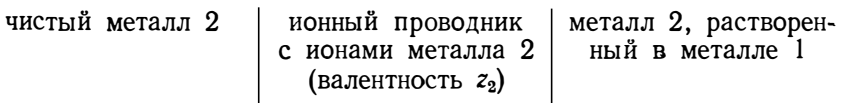
Здесь $H_2^{M(0)}$ означает предельное значение парциальной молярной энтальпии вещества 2 для $x_2 = 0$, т. е. начальную теплоту растворения вещества 2. Далее, f_2° , есть предельное значение коэффициента активности вещества 2 при $x_2 = 0$.

Чем меньше концентрация x_2 в реальной системе, тем с большей степенью точности соблюдаются приведенные выше соотношения. Если концентрация достаточно мала, отклонения от уравнений (I-82) и (I-83) могут быть сделаны меньше любой заданной величины. Идеальный разбавленный раствор является, строго говоря, предельным случаем, хотя идеальное поведение часто наблюдается на практике даже при сравнительно высоких концентрациях [(например, 1% (атомн.), а иногда и до 10% (атомн.)].

Для давления пара p_2 металла 2 в идеальном растворе можно написать

$$p_2 = x_2 f_2^{\circ} p_2^{\circ} \text{ для } x_2 \ll 1. \quad (I-84)$$

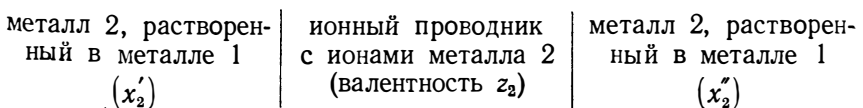
Для гальванического элемента типа



следует, что

$$\mathcal{E} = -F_2^M / z_2 F = -(RT / z_2 F) (\ln x_2 + \ln f_2^{\circ}) \text{ для } x_2 \ll 1. \quad (I-85)$$

Отсюда для гальванических элементов с двумя разбавленными растворами при различных концентрациях (x_2' и x_2'')



$$\mathcal{E} = -(RT / z_2 F) \ln (x_2'' / x_2') \text{ для } x_2' \ll 1, x_2'' \ll 1. \quad (I-86)$$

Для практических целей концентрация в молярных долях часто может быть заменена другими ее выражениями.

Уравнение (I-86) действительно при $x_2 \ll 1$ также и в том случае, когда концентрация выражается через отношение чисел молей вещества 2 и вещества 1, т. е. n_2/n_1 . Сочетание уравнений (I-82) и (I-22), а также (I-83) и (I-23) дает

$$H_1^M = 0 \quad \text{для } x_2 \ll 1, \quad (\text{I-87})$$

$$F_1^M = RT \ln x_1 \quad \text{для } x_2 \ll 1. \quad (\text{I-88})$$

Из (I-88) и (I-18) следует, что уменьшение давления пара растворителя находится в соответствии с законом Рауля

$$F_1^M = RT \ln x_1 = RT \ln (p_1/p_1^0) \quad (\text{I-89})$$

или

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad \text{для } x_2 \ll 1. \quad (\text{I-90})$$

Из (I-83) можно получить растворимость $x_{i(s)}$ вещества i , т. е. концентрацию раствора, находящегося в равновесии с чистой фазой вещества i , которое по определению имеет активность $a_i = 1$

$$x_{i(s)} = 1 / f_i^0. \quad (\text{I-91})$$

Это уравнение имеет значение в связи с растворимостью вещества i в смешанных растворителях (гл. I, п. 3 и гл. II, п. 4).

Если раствор недостаточно разбавлен, имеют место отклонения от этих предельных законов. Когда практический интерес представляют не слишком большие концентрации, целесообразно отметить характеристические термодинамические величины к таковым для бесконечно разбавленного раствора. В частности можно изменить определение активности растворенного вещества так, чтобы при бесконечном разбавлении числовые величины активности и концентрации совпадали. Кроме того, по Чипмену [47, 49, 346] можно для практических удобств выражать концентрации растворенных веществ в весовых процентах. Вводя обозначения (% i) для концентрации растворенного вещества i в весовых процентах и $a_{i(\%)}$ для модифицированной активности и предполагая поведение пара идеальным, получим вместо (I-42)

$$a_i = \frac{p_i}{\lim [p_i/(\% i)]_{(p_i, i) \rightarrow 0}}. \quad (\text{I-92})$$

Соответствующим определением для коэффициента активности будет

$$f_{i(\%)_0} = a_{i(\%)_0} / (\% i). \quad (\text{I-93})$$

Если для концентрации меньшей 1% активность практически пропорциональна концентрации вещества i , уравнение (I-93) приобретает вид

$$a_i(\%) = p_i/p_i(\% i). \quad (I-94)$$

Уравнения (I-92) и (I-93) применялись, в частности, Шерманом, Элвендером и Чипменом [346] для выражения активности серы в жидкой стали. Очевидно, что определение активности серы не может базироваться на жидком состоянии серы, поскольку при температуре жидкой стали и атмосферном давлении жидкая сера неустойчива. Эти положения действительны и для других неметаллов, например для фосфора.

9. Температурная зависимость свободной энергии

Из общего уравнения $F=H-TS$ вытекают следующие соотношения:

а) для интегральных молярных величин

$$H^M = F^M + TS^M; \quad (I-95)$$

б) для относительных парциальных молярных величин

$$H_i^M = F_i^M + TS_i^M. \quad (I-96)$$

Отсюда энтропия может быть вычислена как

$$S^M = (H^M - F^M)/T, \quad (I-97)$$

$$S_i^M = (H_i^M - F_i^M)/T. \quad (I-98)$$

Уравнения Гиббса—Гельмгольца дают

$$(\partial F^M/\partial T) = (F^M - H^M)/T, \quad (I-99)$$

$$(\partial F_i^M/\partial T) = (F_i^M - H_i^M)/T. \quad (I-100)$$

Решая (I-100) относительно H_i^M , получаем

$$H_i^M = F_i^M - T \frac{\partial F_i^M}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_i^M}{T} \right) = \frac{\partial (F_i^M/T)}{\partial (1/T)}. \quad (I-101)$$

Введение активностей и коэффициентов активности дает соотношения, по которым можно определять относительную парциальную молярную энтальпию

$$\begin{aligned} H_i^M &= -RT^2 (\partial \ln a_i/\partial T) = -RT^2 (\partial \ln f_i/\partial T) = \\ &= RT \ln f_i - T \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln f_i). \end{aligned} \quad (I-102)$$

Комбинируя (I-98) и (I-100) с (I-43) и (I-45), получаем

$$S_i^M = -\frac{\partial F_i^M}{\partial T} = -R \ln x_i - \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln f_i). \quad (\text{I-103})$$

Относительная парциальная молярная энтропия может быть также определена непосредственно из электродвижущей силы гальванического элемента. Подстановка из (I-19) в (I-103) дает

$$S_i^M = z_i F (\partial \mathcal{E} / \partial T). \quad (\text{I-104})$$

Для идеальных растворов в соответствии с определением, данным в гл. I, п. 6, и из (I-103) следует, что

$$S_i^M (\text{идеальн}) = -R \ln x_i. \quad (\text{I-105})$$

Анализ экспериментальных данных и статистические соображения (гл. II, п. 3) позволяют считать, что даже при заметных отклонениях от идеального состояния уравнение (I-105) соблюдается сравнительно точно. Гильдебранд [116, 126, 117] ввел термин «регулярный раствор» для растворов, приблизительно следующих уравнению (I-105), хотя для них $H^M \neq 0$.

Из общего соотношения (I-96) следует, что для «регулярных растворов»

$$F_i^M = RT \ln a_i \approx RT \ln x_i + H_i^M, \quad (\text{I-106})$$

$$\ln f_i \approx H_i^M / RT. \quad (\text{I-107})$$

Хотя эти уравнения и являются приближенными, их можно применять при сопоставлении результатов измерения активности (по давлению паров, по электродвижущим силам) с калориметрическими измерениями (гл. VI, п. 4).

Отступления от этих приближений были недавно отмечены Зинером [416] и Клеппа [161—163]. Этот вопрос рассматривается ниже, в гл. II, п. 3.

Для твердых растворов с упорядоченным распределением атомов могут применяться различные приближения. Как будет подробно показано в гл. III, п. 4, так называемая позиционная энтропия в упорядоченном сплаве становится отличной от нуля. Кроме того энтропия упорядоченной фазы, вызываемая колебаниями решетки, может быть приблизительно приравнена к сумме энтропии чистых компонентов. Таким образом, изменение энтропии при образовании упорядоченной фазы, равное ее относительной интегральной молярной энтропии, в связи с этими приближениями становится близким к нулю. Отсюда для сплавов с упорядоченным распределением атомов

$$S^M \approx 0. \quad (\text{I-108})$$

Соответствующие относительные парциальные молярные величины будут рассмотрены в гл. III, п. 4.

Из (I-95) и (I-108) следует, что для упорядоченных сплавов

$$F^M \approx H^M. \quad (\text{I-109})$$

Это уравнение представляет собой хорошо известное приближение для реакции между твердыми веществами, у которых позиционная энтропия незначительна. Точные формулы могут быть получены с помощью тепловой теоремы Нернста, для чего необходимо знать удельные теплосемксты отдельных фаз между $T=0$ и рассматриваемой температурой. Такого рода данные, однако, отсутствуют.

Обзор экспериментальных значений энтропии для упорядоченных фаз и их сравнение с приведенными выше приближениями даются Кубашевским и Шнейдером [195].

10. Термодинамические функции гетерогенных систем

Приведенные выше соотношения описывают поведение отдельной фазы. В настоящем разделе будут рассмотрены системы с двумя фазами, твердыми или жидкими. Термодинамические величины для индивидуальных фаз обозначаются в дальнейшем фазовыми индексами (' и "). Например, x_2' и x_2'' означают молярные доли компонента 2 соответственно в фазах «штрих» и «два штриха». Через n_1' , n_2' , n_1'' и n_2'' обозначаются числа молей компонентов в каждой фазе. Из правила фаз Гиббса следует, что при равновесии в бинарной системе с двумя фазами и постоянных значениях P и T другие степени свободы отсутствуют. Поэтому молярные доли x_2' и x_2'' уже не могут быть выбраны произвольно и полностью определяются двухфазным равновесием. Число молей металлов 1 и 2 во всей системе может быть обозначено через n_1 и n_2 , а средний состав системы — через x_2 . Все прочие величины для системы в целом обозначаются аналогичным образом. Кроме того суммы $n' = n_1' + n_2'$ и $n'' = n_1'' + n_2''$ представляют собой общие количества молей в каждой из фаз. Относительные количества фаз определяются по правилу рычага

$$\frac{n'}{n' + n''} = \frac{x_2'' - x_2}{x_2'' - x_2'}, \quad (\text{I-110})$$

$$\frac{n''}{n' + n''} = \frac{x_2 - x_2'}{x_2'' - x_2'}. \quad (\text{I-111})$$

При заданном полном числе молей для всей системы, например $n' + n'' = 1$, числа молей n' и n'' для отдельных фаз являются линейной функцией молярной доли x_2 для всей системы.

Сумма экстенсивных термодинамических функций V , S , H и F для отдельных фаз равна соответствующим термодинамическим функциям всей системы. Отсюда, если молярные величины V_m , S_m , H_m и F_m или относительные интегральные молярные величины V^M , S^M , H^M и F^M рассматриваются в функции от x_2 , то в гетерогенных областях получают линейные зависимости (рис. 3).

Один из принципов равновесия в системе с двумя фазами состоит в том, что каждый компонент имеет один и тот же химический

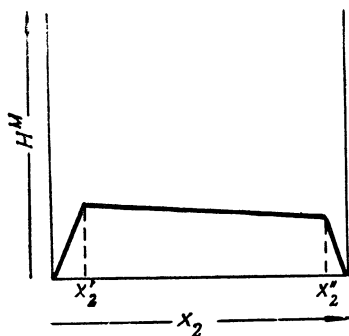


Рис. 3. Интегральная молярная теплота смешения H^M для бинарной системы с областью не-смешиваемости

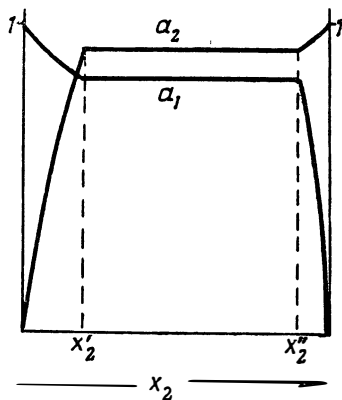


Рис. 4. Активности a_1 и a_2 для бинарной системы с областью несмешиваемости

потенциал, парциальную молярную свободную энергию или активность в каждой фазе. Это условие подразумевает наличие свободного обмена веществом между двумя фазами. Схема на рис. 4 относится к системе, не имеющей промежуточных фаз, при наличии ограниченной взаимной растворимости обоих компонентов (например, две жидкие фазы с разрывом растворимости в системе Pb—Zn или две твердые фазы с ограниченной взаимной растворимостью в системе Ag—Cu). Данные рис. 5 отвечают системе с промежуточной фазой. Для систем, имеющих промежуточные фазы с узким интервалом концентраций, термодинамические свойства практически определяются таковыми для гетерогенных областей. Например, диаграмма для H^M на рис. 6 состоит почти полностью из прямых линий, так же как и диаграмма для F^M . В пределах области гомогенности промежуточной фазы парциальные молярные свободные энергии, так же как и активности, с изменением состава возрастают или убывают весьма быстро. Поскольку точно определить состав этих фаз часто почти невозможно ни путем синтеза, ни химическим анализом, наиболее важными величинами являют-

ся обычно парциальные молярные свободные энергии (или активности), отвечающие двухфазным равновесиям.

Если относительная парциальная молярная свободная энергия F_2^M одного из компонентов известна как функция x_2 , то относительная парциальная молярная энергия F_1^M другого компонента и относительная интегральная молярная свободная энергия

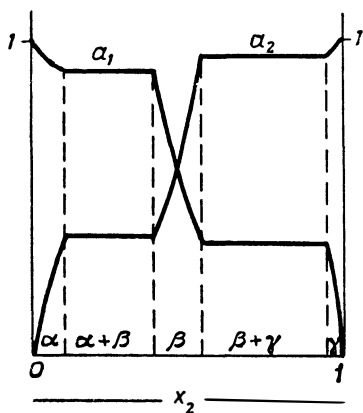


Рис. 5. Активности a_1 и a_2 для бинарной системы с тремя фазами:

α — первичный раствор с компонентом 1 в качестве растворителя; β — промежуточная фаза; γ — первичный раствор с компонентом 2 в качестве растворителя

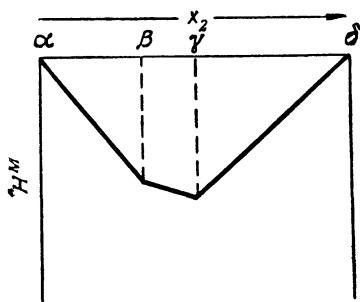


Рис. 6. Интегральная молярная теплота смешения ΔH^M для бинарной системы с четырьмя фазами, имеющими узкие области гомогенности:

α — первичный твердый раствор с компонентом 1 в качестве растворителя; β и γ — промежуточные фазы; δ — первичный раствор с компонентом 2 в качестве растворителя

F^M могут быть вычислены при помощи уравнений (I-24) или (I-25) и (I-37).

В связи с этим следует отметить, что общее термодинамическое уравнение (I-30) $x_1 F_1^M + x_2 F_2^M = F^M$ действительно для гетерогенных областей, так же как и для гомогенных, причем под x_1 и x_2 следует понимать молярные концентрации для системы в целом, независимо от отдельных фаз. Уравнение Гиббса—Дюгема (I-23) тоже действительно, так как частные производные всюду, кроме сингулярных точек, равны нулю.

Особый интерес представляют случаи, когда области гомогенности первичных твердых растворов или промежуточных фаз весьма узки. В этих случаях интегрирование заменяется суммированием. Пусть $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ — фазы бинарной системы, причем α означает первичный твердый раствор с веществом 1 в качестве

растворителя, а β , γ , δ, \dots — последовательно расположенные промежуточные фазы со средним молярным составом $x_2^{(\beta)}$, $x_2^{(\gamma)}, \dots$. Пусть далее через $F_2^M(\alpha, \beta)$, $F_2^M(\beta, \gamma) \dots$ обозначаются относительные парциальные молярные свободные энергии компонента 2 в каждой из двух фаз, находящихся в равновесии. Тогда из (I-24) или путем геометрического построения (рис. 7) для относительной парциальной молярной свободной энергии компонента 1 в гетерогенных областях могут быть получены следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} F_1^M(\alpha, \beta) &= 0; \\ F_1^M(\beta, \gamma) &= F_1^M(\alpha, \beta) + \frac{x_2^{(\beta)}}{1 - x_2^{(\beta)}} [F_2^M(\alpha, \beta) - F_2^M(\beta, \gamma)], \\ F_1^M(\gamma, \delta) &= F_1^M(\beta, \gamma) + \frac{x_2^{(\gamma)}}{1 - x_2^{(\gamma)}} [F_2^M(\beta, \gamma) - F_2^M(\gamma, \delta)] \\ &\text{и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-112})$$

Кроме того из уравнений (I-37) следует, что относительные интегральные молярные свободные энергии отдельных фаз равны

$$\left. \begin{aligned} F^M(\alpha) &= 0, \\ F^M(\beta) &= x_2^{(\beta)} F_2^M(\alpha, \beta), \\ F^M(\gamma) &= \frac{1 - x_2^{(\gamma)}}{1 - x_2^{(\beta)}} F^M(\beta) + \frac{x_2^{(\gamma)} - x_2^{(\beta)}}{1 - x_2^{(\beta)}} F_2^M(\beta, \gamma) \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-113})$$

Диаграмма, связывающая F^M и x_2 для такой системы с линейными соотношениями в гетерогенных областях, показана на рис. 7. Эта диаграмма показывает также, как можно определить относительные парциальные молярные свободные энергии F_1^M и F_2^M графически, на основании уравнений (I-35) и (I-36). Графический расчет аналогичен показанному на рис. 1, с той разницей, что вместо касательных здесь проводятся прямые до пересечения с ординатами $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$, на которых отсекаются отрезки F_1^M и F_2^M соответственно. Величины F_1^M и F_2^M в свою очередь могут быть определены графически, если известны экспериментальные значения F_2^M для разных составов.

Можно отметить некоторые закономерности, касающиеся формы диаграмм, связывающих F^M и x_2 . Наиболее устойчивым является такое состояние системы, для которого свободная энергия при данных температуре и давлении является минимальной. Ниже рассматривается 1 моль вещества, а в качестве величины, завися-

Можно также вычислить интегральную молярную теплоту смешения $H^M(x_2)$ при помощи уравнения Гиббса—Гельмгольца, если известна температурная зависимость свободной энергии. Это уравнение имеет вид

$$H^M = F^M - T \left(\frac{\partial F^M}{\partial T} \right). \quad (\text{I-114})$$

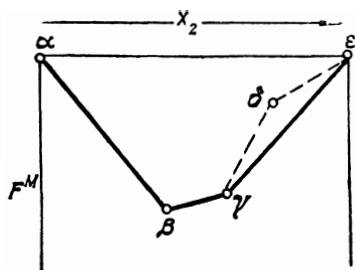


Рис. 8. Относительная интегральная молярная свободная энергия для бинарной системы, с двумя почти чистыми твердыми фазами (α и ϵ) и двумя стабильными промежуточными фазами (β и γ); δ -фаза нестабильна по отношению к смеси γ и ϵ

В общем случае относительная интегральная молярная свободная энергия F^M и ее частная производная по температуре не может быть непосредственно получена из эксперимента и определяется косвенно, через относительную парциальную молярную свободную энергию одного из двух компонентов, например F_2^M . Если относительную интегральную молярную свободную энергию F^M вычислить из относительной парциальной молярной свободной энергии F_2^M с помощью (I-37) и подставить в (I-114), можно получить

$$H^M = (1 - x_2) \int_0^{x_1} \left(F_2^M - T \frac{\partial F_2^M}{\partial T} \right) \frac{dx_2}{(1 - x_2)^2}. \quad (\text{I-115})$$

Таким способом Вейбке [402] произвел количественную обработку экспериментальных данных Эландера по электродвижущим силам [265, 266, 268—272]. Результаты приводятся ниже (см. табл. 6).

При узких областях гомогенности получаются формулы, подобные (I-113):

$$\left. \begin{aligned} H^{M^{(\alpha)}} &= 0, \\ H^{M^{(\beta)}} &= x_2^{(\beta)} \left[F_2^M(\alpha, \beta) - T \frac{\partial F_2^M(\alpha, \beta)}{\partial T} \right], \\ H^{M^{(\gamma)}} &= \frac{1 - x_2^{(\gamma)}}{1 - x_2^{(\beta)}} H^{M^{(\beta)}} + \\ &+ \frac{x_2^{(\gamma)} - x_2^{(\beta)}}{1 - x_2^{(\beta)}} \left[F_2^M(\beta, \gamma) - T \frac{\partial F_2^M(\beta, \gamma)}{\partial T} \right] \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-116})$$

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ С СУЩЕСТВЕННО НЕУПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АТОМОВ

1. Постановка вопроса и общие предпосылки

Общая термодинамика дает соотношения между различными функциями. Некоторые основные зависимости должны быть, однако, получены или из опыта или теоретически, например путем анализа модели.

В настоящей книге ставится задача нахождения интегральных молярных величин, относительной интегральной молярной свободной энергии F^M , теплоты смешения H^M и относительной интегральной молярной энтропии S^M в функции молярной доли x_2 и температуры T . Экспериментальные методы определения этих величин описываются далее (гл. V, п. 1 и гл. VI, п. 5).

В настоящем разделе рассматривается возможность теоретического вывода различных функций с помощью обычных методов статистики.

Вычисление спектральных частот атома или молекулы из таких первичных констант, как масса атома, заряд ядра, заряд электронов и т. д., в принципе возможно при помощи уравнения Шредингера. При этом обычно не ставится задача получения абсолютных значений частот для различных уровней, а имеется в виду лишь систематизация опытных данных и оценка порядка величин. Та же степень приближения применяется и при анализе металлических систем. Таким образом, главной задачей является получение приблизительных функциональных зависимостей, включающих параметры, которые могут быть получены из экспериментальных данных. Представляется целесообразным рассмотреть в первую очередь сравнительно простые предельные случаи, а затем искать системы, которые приблизительно соответствуют этим случаям. Следует отметить одно слабое место в теоретическом анализе вопроса. Большинство теоретических приближений базируется на допущении, что концентрация электронов проводимости не зависит от состава сплава или что изменения электронной концентрации весьма незначительны и ими можно пренебрегать при вычислении энергетических функций. В действительности же известны системы с ярко выраженной зависимостью электронной концентрации от состава сплава; в этих случаях термодинамические функции об-

наруживают аномальный характер зависимости от состава. Примером могут служить системы Au—Pt (гл. IV, п. 3); Ag—Te (гл. II, п. 4) и Mg—Pb (гл. VI, п. 4). Однако изменение концентрации электронов проводимости зачастую не оказывает большого влияния. Многие жидкие растворы дают сравнительно малые отклонения от идеального состояния; теплота смешения вблизи температуры плавления не превышает у этих растворов $\frac{1}{2} RT$ на грамм-атом. В то же время, в согласии с принимаемыми обычно допущениями, концентрация электронов проводимости значительно изменяется с составом, как например, в сплавах Bi-Pb, Bi-Sn, Pb-Tl, Sn-Tl, Pb-Sb, Sn-Sb. В общем растворы с приблизительно идеальным поведением встречаются даже более часто, чем растворы с отклонением от идеальности.

Сформулируем в первую очередь термодинамические уравнения для твердых растворов замещения с взаимной растворимостью металлов 1 и 2 во всем интервале концентраций. Для упрощения примем, что оба металла в чистом виде имеют одинаковый молярный объем и что при образовании твердых растворов объемные изменения отсутствуют. Это означает, что параметр кристаллической решетки не зависит от молярной доли x_2 . Будем рассматривать при этом только решетки с энергетическими эквивалентными узлами.

Герцфельдом и Гейтлером [112, 104], Гугенгеймом [92], Бете [13] и другими введены следующие дополнительные приближения. Предполагается, что взаимодействие атомов осуществляется при помощи сил ближнего порядка, т. е. учитывается только энергия взаимодействия соседних атомов. В связи с этим энергия, так же как и энтальпия, может рассматриваться как линейная функция чисел пар 11, 22 и 12. При давлении, равном нулю, имеем

$$H = -P_{11} E_{11} - P_{22} E_{22} - P_{12} E_{12}, \quad \text{I-1)}$$

где P_{11} , P_{22} и P_{12} — числа пар атомов, дающих комбинации 1 и 1, 2 и 2, 1 и 2; E_{11} , E_{22} и E_{12} — энергии связи для отдельных сочетаний.

Знак минус указывает на то, что при переходе от газообразного к конденсированному состоянию энергия уменьшается. Энергии связи E_{11} , E_{22} и E_{12} считаются при этом положительными. Если Z — число ближайших соседей у каждого атома, то, вводя полные числа атомов N_1 и N_2 видов 1 и 2, имеем

$$2P_{11} + P_{12} = ZN_1, \quad \text{(II-2)}$$

$$2P_{22} + P_{12} = ZN_2. \quad \text{(II-3)}$$

С помощью последних двух уравнений величины P_{11} и P_{22} могут быть исключены из (II-1), откуда

$$H = -\frac{1}{2} ZN_1 E_{11} - \frac{1}{2} ZN_2 E_{22} - P_{12} \left(E_{12} - \frac{1}{2} E_{11} - \frac{1}{2} E_{22} \right). \quad (\text{II-4})$$

Энтальпия N_1 атомов в чистом металле 1 (при $N_2 = 0$) равна $-\frac{1}{2} ZN_1 E_{11}$, а энтальпия N_2 атомов в чистом металле 2 равна $-\frac{1}{2} ZN_2 E_{22}$. Отсюда интегральная молярная теплота смешения, т. е. энтальпия 1 моля твердого раствора за вычетом энтальпий чистых компонентов, равна

$$H^M = -P_{12} \left[E_{12} - \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}) \right]. \quad (\text{II-5})$$

Молярная теплота смешения определяется поэтому исключительно числом P_{12} пар, состоящих из разных атомов.

Определение числа пар P_{12} требует специальных допущений. Поэтому будут рассмотрены лишь те случаи, когда введение соответствующих приближений не вносит большой погрешности. Вначале (гл. II, п. 2) будут рассмотрены идеальные растворы, а затем (гл. II, п. 3) — растворы, лишь незначительно отличающиеся от идеальных. Допущение статистически неупорядоченного распределения атомов является для случая идеального раствора вполне строгим. При малых отклонениях от идеальности это допущение является достаточным приближением. В гл. III, п. 1—4 будут рассмотрены твердые растворы с существенно упорядоченным распределением атомов, в связи с чем будут использованы другие приближения. Промежуточные случаи обсуждаются в гл. III, п. 5.

2. Твердые растворы с идеальным поведением

Из (II-5) очевидно, что характеристическое свойство идеального раствора $H^M = 0$ удовлетворяется не только если $E_{11} = E_{22} = E_{12}$, как упоминалось в гл. I, п. 6, но и в более общем случае при

$$E_{12} = \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}). \quad (\text{II-6})$$

Таким образом, для того чтобы энергия смешения была равна нулю, необходимо, чтобы энергия связей 1—2 была равна средней из энергий связей 1—1 и 2—2.

Энтропия такого идеального раствора может быть легко подсчитана. Энтропия чистого металла связана в основном с колебаниями атомов решетки. Дополнительной долей в величине энтропии, вносимой электронами, обычно можно пренебрегать. Из этого положения имеются исключения, например в случае ферромагнитных веществ.

Энтропия твердого раствора определяется двумя членами; первый связан с колебаниями решетки, а второй с возможностью обмена местами двух разнородных атомов. В первом приближении можно принять для энтропии колебаний атомов твердого раствора ту же величину, что и для чистых металлов. Тогда относительная интегральная молярная энтропия S^M твердого раствора, определение которой дается в гл. I, п. 5, будет равна «позиционной энтропии» S_p

$$S^M \approx S_p. \quad (\text{II-7})$$

Позиционная энтропия дается уравнением $S_p = k \ln W_p$, где k — постоянная Больцмана, а W_p — соответствующая термодинамическая вероятность, т. е. число различных способов пространственного размещения атомов, необходимых для получения данного макросостояния. Если атомы видов 1 и 2 распределены в различных узлах решетки в соответствии с законом вероятности и если соблюдается энергетическое условие идеального раствора $H^M = 0$ (т. е. пары 1—2 энергетически не предпочитают парам 1—1 или 2—2), то возможен любой обмен атомов местами без изменения энергии и энтальпии, характеризующих макросостояние. В этом случае величина W_p равна числу перестановок из общего числа атомов $(N_1 + N_2)$, деленному на произведение числа перестановок из чисел атомов каждого вида. Согласно Стерну [352, 353] и Герцфельду [111]

$$W_p = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (\text{II-8})$$

Вводя приближение Стирлинга

$$\ln N! = N \ln N - N, \quad (\text{II-9})$$

получаем позиционную энтропию

$$S_p = k \ln W_p = k [(N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]. \quad (\text{II-10})$$

В 1 моле раствора полное число атомов $N_1 + N_2$ равно числу Авогадро N_0 . Кроме того имеем $N_1 = x_1 N_0$; $N_2 = x_2 N_0$; $k N_0 = R$. Отсюда

$$S_p = R (-x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2). \quad (\text{II-11})$$

Из (II-7) следует также

$$S^M \approx R (-x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2) \quad (\text{II-12})$$

С помощью общих термодинамических уравнений (I-31) и (I-32) получаем

$$S_1^M \approx -R \ln x_1; \quad (\text{II-13})$$

$$S_2^M \approx -R \ln x_2. \quad (\text{II-14})$$

Если $H^M = 0$ во всем интервале концентраций от $x_2 = 0$ до $x_2 = 1$, то относительные парциальные молярные свободные энергии будут равны

$$F_1^M = RT \ln x_1, \quad (\text{II-15})$$

$$F_2^M = RT \ln x_2. \quad (\text{II-16})$$

Эти уравнения характерны для идеальных растворов; они уже обсуждались в гл. п 6.

3. Неидеальные твердые и жидкие растворы

Для растворов, не слишком сильно отличающихся от идеальных ($H^M \lesssim RT$), так же, как и для идеальных растворов, распределение атомов может быть принято приблизительно произвольным.

Следующим этапом является определение величины P_{12} , т. е. числа связей между двумя разнородными атомами. В 1 моле твердого раствора имеется всего $N_0 = 6,03 \cdot 10^{23}$ узлов решетки (где N_0 — число Авогадро) и $x_1 N_0$ узлов, занятых атомами вида 1. Это означает, что вероятность нахождения атома металла 1 в произвольно выбранном узле равна молярной доле x_1 . Если рассматривается определенный атом вида 1, то вероятность нахождения атома вида 2 в данном соседнем узле будет равна молярной доле x_2 вещества 2. Вероятность такой комбинации, при которой один атом 1 находится в соседстве с одним атомом 2 (оба атома — в определенных узлах), равна поэтому $x_1 x_2$. Тогда из $\frac{1}{2} Z N_0$ связей в 1 моле полное число связей P_{12} между разнородными атомами будет

$$P_{12} = 2x_1 x_2 \left(\frac{1}{2} Z N_0 \right) = x_1 x_2 Z N_0. \quad (\text{II-17})$$

Введем для удобства величину Ω , определяемую уравнением

$$\Omega = Z N_0 \left[E_{12} - \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}) \right]. \quad (\text{II-18})$$

Из (II-5) следует, что интегральная молярная теплота смешения равна

$$H^M = -x_1 x_2 \Omega = -(1 - x_2) x_2 \Omega. \quad (\text{II-19})$$

Таким образом, зависимость H^M от x_2 изображается параболой, расположенной симметрично относительно линии $x_1 = x_2 = 1/2$ (рис. 9).

Используя (I-33) и (I-34), получим парциальные молярные теплоты смешения для каждого компонента

$$H_1^M = -(1 - x_1)^2 \Omega, \quad (\text{II-20})$$

$$H_2^M = -(1 - x_2)^2 \Omega. \quad (\text{II-21})$$

Поскольку распределение атомов предполагается произвольным, относительные парциальные молярные энтропии могут быть по (II-13) и (II-14) приравнены к таковым для идеальных растворов, в соответствии с определением регулярного раствора, данным Гильдебрандом (см. гл. I, п. 9).

Отсюда относительные парциальные молярные свободные энергии и активности могут быть получены непосредственно с помощью общих термодинамических уравнений (I-96) и (I-43):

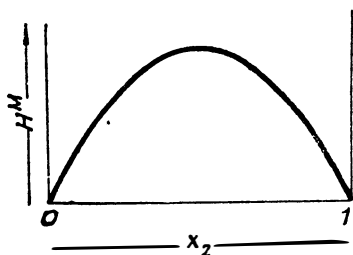


Рис. 9. Интегральная молярная теплота смешения H^M согласно (II-19)

$$F_1^M = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 - (1 - x_1)^2 \Omega, \quad (\text{II-22})$$

$$F_2^M = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 - (1 - x_2)^2 \Omega. \quad (\text{II-23})$$

В частности, коэффициенты активности могут быть выведены из (I-107)

$$\ln f_1 = -(1 - x_1)^2 \Omega / RT, \quad (\text{II-24})$$

$$\ln f_2 = -(1 - x_2)^2 \Omega / RT. \quad (\text{II-25})$$

Следует отметить, что графики для f_1 в функции x_1 и f_2 в функции x_2 имеют идентичную форму. Отклонение от идеального поведения описывается только одним параметром.

Приводимые выше уравнения часто характеризуют основные особенности неидеальных растворов, однако имеются и отклонения. Поэтому необходимо оценить каждое из принятых выше допущений. В частности, может показаться сомнительным, что произвольное распределение атомов принимается для конечных значений H^M . Если H^M положительно, то средняя из энергии связи E_{11} и E_{22} больше, чем энергия связи E_{12} , что вызывает уменьшение числа связей 1—2 по сравнению с состоянием идеальной неупорядоченности. Число связей в состоянии равновесия может быть вычислено путем нахождения минимума соответствующего выражения для свободной энергии. Предпочтение связей 1—1 и 2—2 обозначает несколько большую степень порядка и поэтому меньшую позиционную энтропию. С другой стороны, если H^M отрицательно, имеется предпочтение связей 1—2 и степень порядка также выше, чем в идеальном растворе. Поэтому как положительные, так и отрицательные значения H^M приводят к понижению позиционной энтропии.

Этот вопрос был разобран Гуггенгеймом [92], Рашбруком [296]

и другими. Более точным выражением для числа связей 1—2 в 1 моле раствора будет

$$P_{12} = x_1 x_2 Z N_0 \{1 - x_1 x_2 [\exp(-2\Omega/ZRT) - 1]\} \approx \\ \approx x_1 x_2 Z N_0 \{1 + x_1 x_2 (2\Omega/ZRT)\}. \quad (\text{II-26})$$

Выражение в скобках представляет собой поправочный коэффициент, на который следует умножить первое приближение (II-17). Для гранецентрированной кубической решетки с $Z = 12$ и $\Omega \lesssim RT$ поправка сравнительно мала. В соответствии с этим ранее данное выражение для P_{12} и выражения для H^M , S^M и F^M , как это видно из соответствующих формул Рашбука, являются приемлемыми приближениями.

Другое приближение заключено в допущении, что молярные объемы обоих веществ одинаковы. Если это допущение не соблюдается, то параметр решетки изменяется с составом и следует ожидать зависимости E_{11} , E_{22} и E_{12} от концентрации. Этот вопрос был рассмотрен Лоусоном [206], который ввел понятие об «энергии натяжений» и дал соответствующие приближенные соотношения. Если атомные объемы или радиусы двух металлов различаются значительно, растворимость в твердом состоянии очень мала и H^M большая положительная величина, даже у систем, образующих практически идеальные жидкие растворы, например К—Na. Лоусон, кроме того, указал, что энтропия колебаний твердого раствора не является в точности линейной функцией состава, в связи с чем относительная интегральная молярная энтропия отличается от позиционной энтропии. В таких случаях раствор не является регулярным. Зинер [416] дал дальнейшие теоретические и экспериментальные доказательства того, что относительная парциальная молярная энтропия легирующего элемента в разбавленном растворе может значительно отличаться от величины для идеального или регулярного раствора, так как энтропия колебаний не является аддитивным свойством, в особенности у первичных твердых растворов с узкой областью гомогенности.

Преыдушие рассуждения могут быть распространены и на жидкие сплавы, поскольку структура жидкости, в некоторых отношениях, сходна со структурой кристалла.

Особые факторы и, в частности, различие молярных объемов компонентов будут рассмотрены в связи с жидкими сплавами. Этот вопрос уже затрагивался в связи с зависимостью параметра решетки и энергий E_{11} , E_{22} и E_{12} от состава твердых растворов. Изменения параметров решетки не имеют существенного значения для непрерывных твердых растворов, поскольку последние могут существовать только при условии, что параметры решетки чистых металлов различаются незначительно. Однако в жидком состоянии полная смешиваемость обнаруживается у большинства систем,

даже если молекулярные объемы чистых компонентов сильно отличаются друг от друга. Если, например, атомы 2 значительно больше, чем атомы 1, число ближайших соседей для разбавленного раствора металла 2 в металле 1 будет значительно больше числа ближайших соседей для разбавленного раствора металла 1 в металле 2. Поэтому число ближайших соседей постепенно изменяется на протяжении всего интервала концентраций, и, как указал в частности Гуггенгейм [92], сделанное выше допущение должно быть пересмотрено. Вычисления Фаулера и Рашбрука [80], Гуггенгейма [94] и других показывают, что позиционная энтропия для растворов, состоящих из частиц разных размеров, может отличаться от величины, указываемой (II-11). Следовательно, парциальная молярная энтропия отличается от таковой для идеального раствора, а коэффициент активности отличается от единицы, если даже теплота смешения равна нулю. Подробный обзор по этому вопросу см. у Гильдебранда и Скотта [123].

Клеппа [161—631] показал, что относительные парциальные молярные энтропии в жидких фазах систем Au—Bi, Au—Pb, Au—Sn и Au—Tl значительно отклоняются от идеальных. Эти отклонения приписываются различию атомных объемов составляющих. Особенно интересно поведение системы Au—Bi. Значения H_{Bi}^M являются положительными, а значения S_{Bi}^M — большими, чем в идеальной или регулярной системе. Согласно (I-96) отклонения H_{Bi}^M и TS_{Bi}^M при 700° приблизительно компенсируют друг друга; поэтому значения F_{Bi}^M мало отличаются от таковых для идеальной системы.

Для получения концентрационной зависимости термодинамических характеристик сплавов можно также применить уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Это уравнение было получено для объяснения поведения реальных газов; однако его можно распространить и на жидкие фазы. Соответствующие уравнения были выведены Ван-Лааром и Лоренцом [373, 377, 379, 381, 218]. Применяя другое приближение Гильдебранд получил практически тот же результат [123].

Допуская полностью неупорядоченное состояние, свободное от упорядочивающего влияния сил притяжения, энергию 1 моля раствора, отнесенную к состоянию идеального газа, можно выразить так

$$E_m = -(x_1^2 a_1^* + 2x_1 x_2 a_{12}^* + x_2^2 a_2^*)/V_m, \quad (\text{II-27})$$

где V_m — объем 1 моля; a_1^* , a_2^* и a_{12}^* — соответственные константы притяжения в уравнении Ван-дер-Ваальса (звездочки служат для того, чтобы отличить последние обозначения от активностей).

В системе, достаточно удаленной от критической температуры, характеристический предельный объем \bar{b} в уравнении Ван-дер-Ваальса может быть заменен молярным объемом V_m . Под предельным объемом понимается наименьшее возможное значение объема. Значение \bar{b} может быть получено из двух предельных объемов b_1 и b_2 компонентов, которые входят в \bar{b} пропорционально молярным долям компонентов

$$V_m \approx \bar{b} \approx x_1 b_1 + x_2 b_2. \quad (\text{II-28})$$

Из (II-27) и (II-28) следует, что

$$E_m = - \frac{a_1^* x_1^2 + 2x_1 x_2 a_{12}^* + x_2^2 a_2^*}{x_1 b_1 + x_2 b_2}. \quad (\text{II-29})$$

Энтальпия $H_m = E_m + PV_m$ может быть заменена на E_m , поскольку членом PV_m можно пренебречь. Молярные энтальпии чистых веществ 1 и 2 равны $-a_1^*/b_1$ и $-a_2^*/b_2$. Интегральная молярная теплота смешения H_m , т. е. энтальпия 1 моля раствора минус сумма энтальпий x_1 молей металла 1 и x_2 молей металла 2 в чистом состоянии будет равна

$$H^M = - \frac{x_1 x_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(2a_{12}^* - a_1^* \frac{b_2}{b_1} - a_2^* \frac{b_1}{b_2} \right). \quad (\text{II-30})$$

Для удобства применяется следующее сокращение

$$\Delta a^* = 2a_{12}^* - a_1^* \frac{b_2}{b_1} - a_2^* \frac{b_1}{b_2}. \quad (\text{II-31})$$

Если применяются вспомогательные термодинамические уравнения (I-33) и (I-34), то относительные парциальные молярные теплоты смешения будут следующими:

$$H_1^M = - \frac{(1-x_1)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} b_2 \Delta a^*, \quad (\text{II-32})$$

$$H_2^M = - \frac{(1-x_2)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} b_1 \Delta a^*. \quad (\text{II-33})$$

Можно далее принять изменение энтропии приблизительно таким же, как и для идеального раствора. Тогда получаем следующие выражения для относительных парциальных молярных свободных энергий, активностей и коэффициентов активности:

$$F_1^M = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 - \frac{(1-x_1)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} b_2 \Delta a^*, \quad (\text{II-34})$$

$$F_2^M = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 - \frac{(1-x_2)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} b_1 \Delta a^*, \quad (\text{II-35})$$

$$\ln f_1 = - \frac{(1-x_1)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} \frac{b_2 \Delta a^*}{RT}, \quad (\text{II-36})$$

$$\ln f_2 = - \frac{(1 - x_2)^2}{(b_1 x_1 + b_2 x_2)^2} \frac{b_1 \Delta a^*}{RT}. \quad (\text{II-37})$$

Здесь, так же, как и в предыдущих выражениях, величины b_1 и b_2 практически равны молярным объемам чистых веществ 1 и 2 соответственно, если температура достаточно далека от критической. Кроме предельных объемов чистых веществ для полного термодинамического анализа двойных систем требуется только величина Δa^* . Эта последняя величина получается из экспериментальных данных для смеси.

При $b_1 = b_2$ знаменатели приведенных выше уравнений становятся равными $b_1^2 = b_2^2$. Тогда уравнения становятся идентичными уравнениям для твердых растворов, полученным в предположении равенства молярных объемов составляющих. При неравных b_1 и b_2 кривая H^M в функции x_2 уже не является симметричной. В соответствии с этим кривые для F_1^M и F_2^M , а также для f_1 и f_2 перестают быть зеркально симметричными. В частности, начальные теплоты растворения и предельные значения коэффициентов активности становятся различными

$$\frac{H_1^M(x_1 = 0)}{H_2^M(x_2 = 0)} = \frac{\ln f_1^0}{\ln f_2^0} = \frac{b_1}{b_2}. \quad (\text{II-38})$$

Лэнгмюир [205] нашел, что для смесей из больших органических молекул отношение $H_1^M(x_1 = 0) / H_2^M(x_2 = 0)$ должно быть равно отношению «молекулярных поверхностей», т. е. приблизительно $b_1^{2/3} / b_2^{2/3}$ при условии, что молекулы имеют одинаковую форму. Выше уже делалась ссылка на исследования Фаулера и Рашбрука [80].

Выводы из уравнений Ван-дер-Ваальса могут в некоторой степени служить для общей оценки поведения растворов. Однако основное допущение, положенное в основу уравнения (II-27), связывающего энергию с объемом, является дискуссионным, а для случая жидкой ртути, согласно Гильдебранду [115], — просто неверным. Для получения лучшего приближения константы a^* и b рассматривались в функции температуры, объема и состава; однако это формальное приближение, по-видимому, не является удовлетворительным. Таким образом, нельзя ожидать точного соблюдения приведенных выше формул, которые поэтому должны применяться с осторожностью.

Необходимо учитывать, что молекулы компонентов жидких смесей органических веществ часто ассоциируют в молекулярные пары со значительной продолжительностью жизни. Эта ассоциация особенно вероятна, если один компонент содержит кислотную, а другой — основную группу. Образование пар насыщенных молекул наблюдалось также в газах и разбавленных растворах

(например, равновесие в газовой фазе: $\text{HCl} + \text{эфир} = \text{оксониевые соединения}$ и равновесие в водном растворе: $\text{хинон} + \text{гидрохинон} = \text{хингидрон}$). Влияние этих явлений на термодинамические функции было рассмотрено Долежалекком [64—68], который полностью игнорировал эффекты Ван-дер-Ваальса. Такой подход, однако, недостаточно логичен, так как для большинства растворов эффекты Ван-дер-Ваальса вряд ли могут считаться малыми по сравнению с эффектом Долежалека. В особых случаях, в частности в системах, состоящих из органических веществ, наибольшее значение может иметь эффект образования пар.

Дальнейшее обсуждение этого приближения излишне, поскольку жидкие сплавы должны рассматриваться с точки зрения координационных связей, таким же образом, как и твердые растворы. Определенные квазимолекулы не следует принимать во внимание. Прежние предположения, касающиеся систем Hg—Na , Fe—C и др., нужно считать устаревшими.

На основе сделанных выше допущений могут быть получены также теоретические уравнения для тройных и многокомпонентных систем. Ниже рассматривается только одна из этих задач — случай малой растворимости вещества 3 в смешанном растворителе, состоящем из компонентов 1 и 2. Растворимость компонента 3 предполагается весьма малой, т. е. $x_3 \ll 1$; $x_1 + x_2 \approx 1$, при этом соблюдается уравнение (I-83). Атомные объемы компонентов 1 и 2 принимаются равными, так что число Z ближайших соседей у атома 3 не зависит от отношения 1 к 2. Далее, теплота смещения компонентов 1 и 2 предполагается малой и поведение системы 1—2 — близкой к идеальному. Согласно Вагнеру [390] можно следующим путем подсчитать концентрацию «комплексов» $(r, Z-r)$, состоящих из атомов типа 1 и $Z-r$ атомов типа 2 вокруг единичного атома типа 3. Если энергия взаимодействия между атомом 3 и атомами 1 и 2 равны, то вероятность конфигурации $(r, Z-r)$ в соответствии с известной формулой будет

$$\binom{Z}{r} (1-x_2)^r (x_2)^{Z-r}$$

Если энергии взаимодействия не равны, то предыдущую величину следует умножить на $\exp(-E_r/kT)$, где E_r — энергия для конфигурации $(r, Z-r)$. Согласно гипотетического принципа ближайших соседей, энергия E_r есть линейная функция числа атомов каждого типа. Отсюда

$$E_r = -rE_{13} - (Z-r)E_{23}, \quad (\text{II-39})$$

где E_{13} и E_{23} — энергии притяжения между атомами 1 и 3 и между атомами 2 и 3. Следовательно, концентрация комплексов, имеющих конфигурацию $(r, Z-r)$, при активности компонента 3, равной единице, будет

$$x_3(r, Z-r) = C \binom{Z}{r} (1-x_2)^r (x_2)^{Z-r} \exp \times \\ \times \{[rE_{13} + (Z-r)E_{23}]/kT\}, \quad (\text{II-40})$$

где C константа, не зависящая от x_2 . Тогда можно получить растворимость $x_{3(s)}$ вещества 3, т. е. полную концентрацию всех конфигураций, включающих атомы 3, в растворе, который находится в равновесии с чистым веществом 3, имеющим активность, равную единице

$$x_{3(s)} = \sum_{r=0}^{r=Z} x_3(r, Z-r). \quad (\text{II-41})$$

Делая подстановку из (II-40) в (II-41), получаем после биномиального разложения

$$x_{3(s)} = C [(1-x_2) \exp(E_{13}/ZkT) + x_2 \exp(E_{23}/ZkT)]^Z. \quad (\text{II-42})$$

Подставляя $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$, получаем растворимость 3 в чистых веществах 1 и 2

$$x_{3(s)}^{(1)} = C \exp(E_{13}/kT); \quad (\text{II-43})$$

$$x_{3(s)}^{(2)} = C \exp(E_{23}/kT). \quad (\text{II-44})$$

После подстановок из (II-43) и (II-44) в (II-42) исключаем C , E_{13} и E_{23}

$$x_{3(s)} = [(1-x_2)(x_{3(s)}^{(1)})^{1/Z} + x_2(x_{3(s)}^{(2)})^{1/Z}]^Z. \quad (\text{II-45})$$

Если Z весьма велико и растворимости чистых веществ 1 и 2 сильно различаются, можно воспользоваться приближением

$$\ln x_{3(s)} \approx (1-x_2) \ln x_{3(s)}^{(1)} + x_2 \ln x_{3(s)}^{(2)}, \quad (\text{II-46})$$

согласно которому логарифм растворимости вещества 3 является линейной функцией молярных долей в системе 1—2.

Уравнение (II-45) при не очень больших Z часто не соблюдается (например, согласно Андерсону и Биверу [2] для растворимости углерода в жидких Cu-Ni сплавах). Идеальность системы Cu-Ni не доказана, однако, судя по диаграмме состояния, отклонения от идеальности не велики. Уравнение (II-45) не дает совпадения с экспериментом также для растворимости водорода в твердых Cu-Ni сплавах (Гиммлер [127]). Зивертс, Юриш и Мец [348] отметили также отклонения в растворимости водородса в сплавах Ag-Pd. Специального анализа требует аномальное поведение при низких температурах, так как x_3 не много меньше единицы и активность водорода не пропорциональна его концентрации (Вагнер [392]). При 418 и 627° растворимость водорода достаточно мала и имеет минимум примерно при 40% (атомн.), что очевидно проти-

воречит (II-45). Неудовлетворительность этого уравнения является лишним доказательством того, что гипотеза ближайших соседей действительна только при соблюдении определенных условий.

4. Отклонения от идеальности и электронное строение

Наиболее спорным приближением в гл. II, п. 3 является пренебрежение влиянием электронов проводимости, осуществляющих связи между положительными ионами. Пока концентрация электронов проводимости сохраняется во всем концентрационном интервале постоянной, вычисления, основанные на постоянстве величин E_{11} , E_{22} и E_{12} , могут считаться обоснованными.

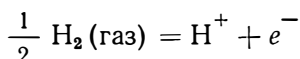
Магнитные измерения показывают действительность этого допущения для систем Cu—Au и Ag—Au. В системах же Au—Pd и Au—Pt это не имеет места (см. гл. I, п. 1), так как в этих системах концентрация электронов проводимости изменяется от 1 до $1/2$ электронов на атом. Для этих систем эксперименты показали значительные отклонения от приведенных выше уравнений (см. гл. IV, п. 3).

Подобных отклонений следует ожидать у сплавов металлов, образующих большей частью одновалентные ионы, с металлами, которые образуют преимущественно двухвалентные ионы, как например, α -латунь. Юм-Розери [132] показал, что для сплавов меди с цинком и меди с галлием предел растворимости в α -фазе отвечает разным атомным процентам, но приблизительно одинаковым концентрациям валентных электронов. Этот вывод может быть истолкован в том смысле, что при определенной концентрации валентных электронов происходит резкое возрастание энергии. Правда, при более детальном анализе выясняется, что предел растворимости в какой-нибудь фазе определяется как собственными термодинамическими функциями этой фазы, так и соответствующими функциями для фазы, сосуществующей с первой. Однако, как показал Делингер [62], правила Юм-Розери вне зависимости от деталей вопроса указывают на решающее влияние электронной концентрации на термодинамические функции.

Значение изменения концентрации валентных электронов можно видеть также из влияния легирующих элементов на растворимость водорода. Зивертс и Крумбгар [349] показали, что растворимость водорода в жидкой меди значительно убывает при легировании оловом и алюминием. Дополнительные данные для жидких сплавов медь-олово были получены Бивером и Флоу [14]. Кроме того Гиммлер [127] нашел, что растворимость водорода в твердой меди значительно падает при добавлении цинка. Гиммлер дает этому эффекту следующее объяснение.

Водород растворяется в палладии главным образом в виде протонсв и электронов, находящихся далеко друг от друга. На это

указывают магнитные измерения и в особенности сравнительно большая величина ($\sim \frac{1}{2}$) эффективного заряда водорода при опытах по переносу в разбавленных растворах водорода в палладии [396]. По аналогии можно написать стехиометрическое уравнение для растворения водорода в меди



со следующим условием равновесия

$$\frac{1}{2} F_{\text{H}_2}^{(\text{газ})} = \bar{F}_{\text{H}^+} + \bar{F}_e, \quad (\text{II-47})$$

где \bar{F}_{H^+} и \bar{F}_e — парциальные молярные свободные энергии протонов и электронов в металлической фазе. Эти величины не могут быть определены экспериментально, однако их изменения можно при некоторых условиях подсчитать теоретически.

Если газовая фаза является идеальной и концентрация протонов в металлической фазе мала, уравнение (II-47) может быть переписано как

$$\frac{1}{2} F_{\text{H}_2}^{\circ} + \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{H}_2} = \bar{F}_{\text{H}^+}^* + RT \ln c + \bar{F}_e, \quad (\text{II-48})$$

где $F_{\text{H}_2}^{\circ}$ — молярная свободная энергия газообразного водорода при давлении, равном единице; c — концентрация водорода в металлической фазе (в любых единицах); $\bar{F}_{\text{H}^+}^*$ — парциальная молярная свободная энергия протона, полученная экстраполяцией до концентрации, равной единице.

Решение (II-48) относительно c дает

$$c = (p_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}} \exp \left[\left(\frac{1}{2} F_{\text{H}_2}^{\circ} - \bar{F}_{\text{H}^+}^* - \bar{F}_e \right) / RT \right]. \quad (\text{II-49})$$

Металлическая медь содержит практически один электрон на атом. При легировании меди элементами, имеющими более высокую валентность, такими как цинк, олово и алюминий, концентрация валентных электронов на атом становится больше единицы, в связи с чем фермиевская энергия электронов и \bar{F}_e возрастают. При возрастании электронной концентрации всего на десять процентов это увеличение может в несколько раз превысить RT .

Из (II-49) следует, что для данного давления водорода растворимость его понижают те легирующие элементы, которые увеличивают парциальную молярную свободную энергию электронов (при условии, что изменение $\bar{F}_{\text{H}^+}^*$ относительно невелико). Взаимодействие между протонами и электронами подобно взаимодействию положительных и отрицательных ионов в растворе электролита, и увеличение \bar{F}_e сопровождается уменьшением $\bar{F}_{\text{H}^+}^*$.

Следовательно, из (II-49) нельзя сделать вывод, что увеличение парциальной молярной свободной энергии электронов непременно ведет к значительному понижению растворимости водорода. Если все же наблюдается значительное уменьшение растворимости водорода, этот эффект можно считать результатом увеличения парциальной молярной свободной энергии электронов, которое лишь частично компенсируется уменьшением F_H^+ .

Таким же образом можно объяснить и тот факт, что малые количества никеля и платины значительно уменьшают растворимость водорода в жидкой и твердой меди, как это показали Зивертс и Крумбгар [349], Фукушима и Митуи [83] и Гиммлер [127].

На основании магнитных измерений известно, что эти элементы растворимы в меди главным образом в виде нейтральных атомов. Поэтому отношение числа электронов к числу атомов в этих сплавах меньше единицы, и в соответствии с этим фермиевская энергия и \bar{F}_e ниже, чем в чистой меди. С точки зрения (II-49) повышение растворимости водорода в меди, вызываемое малыми добавками никеля и платины, связано главным образом с понижением \bar{F}_e , которое лишь частично компенсируется возрастанием F_H^+ .

Согласно Вагнеру [393] приведенные выше рассуждения могут быть распространены также на изменения растворимости и активности в тройных растворах. Иеллинек и Рознер [143], Зейт и Краус [336] и Харгривс [100] нашли, что активность цинка в α -латуни увеличивается экспоненциально с возрастанием концентрации цинка. Бирченел [28] и Гутман [98] объяснили этот результат, предположив, что энергия связи между соседними атомами меди и цинка превышает среднюю энергию связи между одинаковыми атомами. Можно предложить и другое объяснение. При введении цинка в медь концентрация электронов, а следовательно, и их парциальная молярная энергия возрастают. Следовательно, если игнорировать взаимодействия между металлическими ионами, нужно ожидать тенденции к уменьшению способности к растворению цинка при возрастании концентрации последнего до величин, превышающих концентрацию в идеальном растворе. Это объяснение подтверждается измерениями давления пара цинка, проведенными Харгривсом [100] (табл. 1). Алюминий, который вносит три валентных электрона, увеличивает давление насыщенного пара цинка в α -латуни, на что указывает уменьшение растворимости цинка при данном парциальном давлении пара цинка. В противоположность этому никель, не вносящий валентных электронов, уменьшает давление насыщения цинка в латуни, что соответствует увеличению растворимости цинка при данном парциальном давлении его пара.

Активность растворенного вещества 2 в общем увеличивается при прибавлении третьего компонента, если металлы 2 и 3 из-

Таблица 1

Давление насыщенного пара цинка в некоторых цинковых сплавах по Харгрувсу [10С]

| %Cu | %Zn | %Al | %Ni | P_{Zn} мм рт.ст. |
|------|-----|-----|-----|--------------------|
| 90 | 10 | — | — | 1,0 |
| 85,5 | 10 | 4,5 | — | 2,0 |
| 85 | 15 | — | — | 1,8 |
| 67 | 15 | — | 18 | 1,0 |

меняют отношение числа электронов к числу атомов в одинаковом направлении. Напротив, третий компонент снижает активность растворенного вещества 2, если металлы 2 и 3 изменяют отношение числа электронов к числу атомов в обратном направлении.

Энергию взаимодействия положительно заряженных металлических ионов друг с другом следует считать малой по сравнению с энергией взаимодействия между металлическими ионами и электронами. Исходя из такого приближения, Вагнер [393] вывел следующее уравнение для системы, состоящей из металла 1, в котором растворены небольшие количества металлов 2 и 3

$$\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} = \frac{\partial \ln f_3}{\partial x_2} \approx \pm \left[\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial \ln f_3}{\partial x_3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

для $x_2 \rightarrow 0$, $x_3 \rightarrow 0$. (II-50)

Таким образом, взаимное влияние растворенных металлов 2 и 3 на их коэффициенты активности связывается с отклонением от идеального поведения бинарных систем 1—2 и 1—3. Поскольку знак перед квадратным корнем в (II-50) может быть как положительным, так и отрицательным, уравнение (II-50) не позволяет определить знак взаимного влияния. Последнее может быть определено на основании приведенных выше расчетов.

Ввиду того, что прямое взаимодействие между металлическими ионами в общем не равно нулю, можно ожидать, что изменение парциальной молярной свободной энергии электронов окажется доминирующим лишь в том случае, если отклонения от идеальности сравнительно велики. Следовательно, применение (II-50) даже в порядке пробы должно ограничиваться системами, для которых производные $\partial \ln f_2 / \partial x_2$ и $\partial \ln f_3 / \partial x_3$ значительно больше единицы. В табл. 2 приведены данные для растворов жидкой ртути, находящиеся в соответствии с (II-50).

Иные соотношения имеют место в сплавах, представляющих случаи перехода к солеподобным фазам. Допустим, что атомы

Таблица 2

Изменения коэффициентов активности металлов, растворенных в ртути под влиянием третьего компонента при 25°. Вагнер [393]

| Система | $(\partial \ln f_i \partial x_3)_{x_1=0; x_2=0}$ | |
|----------|--|----------------------|
| | измерено | вычислено по (II-50) |
| Hg—Li—Ti | 17,5 | 18,7 |
| Hg—Na—Ti | 22,1 | 21,8 |
| Hg—K—Ti | 30,8 | 29,6 |
| Hg—K—Na | 46,5 | 49,1 |

одного вида легко освобождают электроны, образуя катионы, тогда как другие атомы легко присоединяют электроны, образуя анионы. Примером может служить система Ag—Te. Состояния жидких сплавов могут быть представлены следующим образом:

1) если имеется избыток Ag ($n_{Ag} : n_{Te} > 2:1$), основными компонентами являются Ag^+ , Te^{2-} и свободные электроны;

2) в случае идеального стехиометрического состава ($n_{Ag} : n_{Te} = 2:1$) основными составляющими будут Ag^+ и Te^{2-} ;

3) при избытке теллура ($n_{Ag} : n_{Te} < 2:1$) основными составляющими будут Ag^+ и сложные анионы с менее чем двумя отрицательными зарядами на атом теллура, подобные наблюдающимся в водных растворах.

В связи с этим можно ожидать двух предельных случаев для парциальной теплоты растворения серебра.

а. Когда серебро переводится из чистого состояния (Ag^+, e^-) в сплав, богатый серебром, то обмен квазисвободными электронами не имеет места, потому что имеются только ионы Te^{2-} , насыщенные электронами. Соответствующая парциальная молярная теплота смешения будет сравнительно малой.

б. Если серебро переводится из чистого состояния в сплав, богатый теллуrom, то вводимые электроны присоединяются теллуrom, поскольку имеются анионы теллура, содержащие меньше чем два отрицательных заряда на атом и стремящиеся насытиться до ионов Te^{2-} . Относительная парциальная теплота смешения будет поэтому отрицательной в соответствии со сродством электронов к ненасыщенным анионам теллура.

Таким образом, получена диаграмма (рис. 10), показывающая увеличивающееся изменение H_{Ag}^M от сплавов с избытком серебра к сплавам с избытком теллура. Особенности этой диаграммы выявятся еще более отчетливо, если теллур заменить элементами с более неметаллическим характером, как например, селен и се

ра. Это недавно было показано Розенквистом [294] для жидкой фазы системы $\text{Ag}-\text{S}$, хотя измерения были проведены лишь для отношения серы к серебру от 0 до $1/2$. Значения H_{Ag}^M были вычислены с помощью уравнения Гиббса—Дюгема из значений H_{S}^M , которые в свою очередь были получены путем исследования равновесия $\text{H}_2 + \text{S}$ (в расплаве $\text{Ag}-\text{S}$) = H_2S , при различных температурах. Система $\text{Cu}-\text{S}$ (хотя она имеет разрыв растворимости) обнаруживает то же поведение, как это показали измерения равновесия $\text{H}_2 + \text{S}$ (в расплаве $\text{Cu}-\text{S}$) = H_2S , выполненные Шуманом и Моулсом [335].

Точность, с которой определены интегральные теплоты смешения в других системах, в общем недостаточна для вычисления парциальных теплот смешения в функции состава. Полное определение кривой, аналогичной рис. 10, требует более высокой точности. Необходимы измерения парциальной молярной теплоты смешения.

С точки зрения вышеприведенных приближений и в соответствии с (I-107) кривая для логарифма коэффициента активности в функции молярной доли качественно должна быть подобна кривой парциальной молярной теплоты смешения. Отдельные случаи кривых с точкой перегиба, как на рис. 10, упоминаются в гл. VI,

Рис. 10. Схема изменения парциальной молярной теплоты смешения H_{Ag}^M для жидкой фазы в системе $\text{Ag}-\text{Te}$

п. 4 (система $\text{Mg}-\text{Pb}$ на рис. 32; система $\text{Sb}-\text{Zn}$ на рис. 34; см. далее гл. IV, п. 2). Эти системы нуждаются в более детальном исследовании. Другие примеры кривых с точкой перегиба приводятся Гауффе и Вагнером [103].

5. Интерполяционные формулы

Поскольку функциональные формы различных термодинамических величин не могут быть с достаточной точностью выведены теоретически, следует рассмотреть интерполяционные формулы. Маргулес [248] получил следующие ряды для активностей a_1 и a_2

$$a_1 = x_1^{a_0} \exp \left[\alpha_1 (1 - x_1) + \frac{1}{2} \alpha_2 (1 - x_1)^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 (1 - x_1)^3 + \dots \right], \quad (\text{II-51})$$

$$\alpha_2 = x_2^3 \exp \left[\beta_1 (1 - x_2) + \frac{1}{2} \beta_2 (1 - x_2)^2 + \frac{1}{3} \beta_3 (1 - x_2)^3 + \dots \right]. \quad (\text{II-52})$$

Вследствие того, что активности в разбавленных растворах пропорциональны концентрациям, имеем $\alpha_0 = 1$ и $\beta_0 = 1$. Далее, из уравнения Гиббса—Дюгема [I-46] следует, что α_1 и β_1 равны нулю. Тогда для коэффициентов активности получим ряды

$$\ln f_1 = \frac{1}{2} \alpha_2 (1 - x_1)^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 (1 - x_1)^3 + \dots, \quad (\text{II-53})$$

$$\ln f_2 = \frac{1}{2} \beta_2 (1 - x_2)^2 + \frac{1}{3} \beta_3 (1 - x_2)^3 + \dots \quad (\text{II-54})$$

Не все коэффициенты этих рядов являются независимыми. Поскольку f_2 может быть полностью вычислено по уравнению Гиббса—Дюгема, если известна зависимость f_1 от состава, то коэффициенты β полностью определяются коэффициентами α

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \dots, \quad (\text{II-55})$$

$$\beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 - \dots \quad (\text{II-56})$$

Если принять, что все коэффициенты, кроме $\alpha_2 = \beta_2$, равны нулю, можно получить специальные выражения для f_1 и f_2 , которые находятся также в соответствии с простыми теоретическими допущениями [уравнения (II-24) и (II-25)]. Таким образом, имеется прямая связь между интерполяционными формулами и теоретическими уравнениями (гл. II, п. 3) и можно ожидать, что члены более высоких порядков вызваны отклонениями от теоретических уравнений (II-24) и (II-25). С другой стороны, в случаях, когда (II-24) и (II-25) оказываются в соответствии с экспериментальными данными, можно сделать вывод, что допущения, лежащие в основе (II-24) и (II-25), соблюдаются вследствие общего характера таких соотношений. Интерполяционные формулы (II-53) и (II-54) были применены, в частности, Завидским [417, 418] для жидких растворов органических веществ. Дальнейшие рекомендации были даны Музилем [261].

При помощи только двух членов, содержащих коэффициенты α_2 , α_3 , β_2 и β_3 , можно получить график зависимости f_1 от x_1 , который отличается от зависимости f_2 от x_2 . Если ограничиться рассмотрением первых двух членов, определение коэффициентов из экспериментальных данных можно упростить. Уравнение (II-53) можно написать так

$$\frac{\ln f_1}{(1 - x_1)^2} = \frac{1}{2} \alpha_2 + \frac{1}{3} \alpha_3 (1 - x_1). \quad (\text{II-57})$$

При нанесении на график величин $\ln f_1 / (1-x_1)^2$ в функции $(1-x_1)$ отдельные экспериментальные точки должны лечь на прямую. Пересечение её с осью ординат для $(1-x_1) = 0$ дает $1/2 \alpha_2$. Угловый коэффициент прямой, равный разности между ординатами, отсекаемыми при $(1-x_1) = 0$ и $(1-x_1) = 1$, дает значение $1/3 \alpha_3$. Коэффициенты для разложения f_2 могут быть теперь получены из уравнений

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3; \quad \beta_3 = -\alpha_3. \quad (\text{II-58})$$

Для получения более симметричных выражений Гуггенгейм [93] применил разложение в ряд величины $RT (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2)$, т. е. избыточной интегральной молярной энергии, определяемой (I-52)

$$\begin{aligned} F^E &= RT (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2) = \\ &= x_1 x_2 [A_0 + A_1 (x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2)^2 + \dots] = \\ &= x_1 x_2 \sum_{\nu=0, 1, \dots} A_\nu (x_1 - x_2)^\nu, \end{aligned} \quad (\text{II-59})$$

где A_0, A_1, A_2, \dots — коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных. Для каждого из чистых компонентов эти выражения автоматически становятся равными нулю, что приводит к законам разбавленных растворов.

Применяя (I-35) и (I-36), получаем для избыточных парциальных молярных свободных энергий

$$\begin{aligned} F_1^E &= RT \ln f_1 = x_2^2 [A_0 + A_1 (3x_1 - x_2) + A_2 (5x_1 - x_2) (x_1 - x_2) + \\ &\quad + A_3 (7x_1 - x_2) (x_1 - x_2)^2 + \dots] = \\ &= x_2^2 \left\{ A_0 + \sum_{\nu=1, 2, \dots} A_\nu [(2\nu + 1) x_1 - x_2] (x_1 - x_2)^{\nu-1} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II-60})$$

$$\begin{aligned} F_2^E &= RT \ln f_2 = x_1^2 [A_0 + A_1 (x_1 - 3x_2) + A_2 (x_1 - 5x_2) (x_1 - x_2) + \\ &\quad + A_3 (x_1 - 7x_2) (x_1 - x_2)^2 + \dots] = \\ &= x_1^2 \left\{ A_0 + \sum_{\nu=1, 2, \dots} A_\nu [x_1 - (2\nu + 1) x_2] (x_1 - x_2)^{\nu-1} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II-61})$$

Если ограничиться только первыми двумя членами разложения и заменить x_1 на $1-x_2$, эти уравнения можно привести к следующему:

$$F_1^E = RT \ln f_1 = (A_0 + 3A_1) x_2^2 - 4A_1 x_2^3, \quad (\text{II-62})$$

$$F_2^E = RT \ln f_2 = (A_0 - 3A_1) (1 - x_2)^2 + 4A_1 (1 - x_2)^3. \quad (\text{II-63})$$

Аналогичные уравнения могут быть получены для других избыточных величин и, в частности, для теплоты смешения

$$H^M = x_1 x_2 [B_0 + B_1 (x_1 - x_2) + B_2 (x_1 - x_2)^2 + \dots] = \\ = x_1 x_2 \sum_{v=0, 1, \dots} B_v (x_1 - x_2)^v, \quad (\text{II-64})$$

где коэффициенты $B_0, B_1, B_2 \dots$ в общем отличаются от соответствующих коэффициентов уравнения для интегральной избыточной молярной свободной энергии (II-59), за исключением случая регулярных растворов.

Для $x_1 = x_2 = 1/2$ все члены кроме первого в правой части (II-64) становятся равными нулю, откуда

$$B_0 = 4H^M \left(x_1 = x_2 = \frac{1}{2} \right). \quad (\text{II-65})$$

Если применяются только первые два члена разложения, уравнения для парциальных молярных теплот смешения будут аналогичными (II-62) и (II-63)

$$H_1^M = (B_0 + 3B_1) x_2^2 - 4B_1 x_2^3, \quad (\text{II-66})$$

$$H_2^M = (B_0 - 3B_1) (1 - x_2)^2 + 4B_1 (1 - x_2)^3. \quad (\text{II-67})$$

Отсюда начальные теплоты растворения

$$H_1^M (x_1 = 0) = B_0 - B_1, \quad (\text{II-68})$$

$$H_2^M (x_2 = 0) = B_0 + B_1. \quad (\text{II-69})$$

Следовательно, значение коэффициента B_1 может быть вычислено из разности между первыми теплотами растворения или, учитывая (I-38) и (I-34), — из предельных угловых коэффициентов кривой H^M в функции x_2 при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$

$$B_1 = \frac{1}{2} [H_2^M (x_2 = 0) - H_1^M (x_1 = 0)] = \\ = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial H^M}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} - \left(\frac{\partial H^M}{\partial x_1} \right)_{x_1=0} \right]. \quad (\text{II-70})$$

Однако графическое определение производных для H^M является неточным; поэтому для определения коэффициента B_1 предпочитают пользоваться другим приближением.

Деление (II-64) на $x_1 x_2$ дает

$$H^M / (x_1 x_2) = B_0 + B_1 (x_1 - x_2) + \dots \quad (\text{II-71})$$

Таким образом, на диаграмме зависимости $H^M / (x_1 x_2)$ от $(x_1 - x_2) = (2x_1 - 1) = (1 - 2x_2)$ экспериментальные точки должны лечь

на прямую, если, конечно, ограничение двумя членами ряда является допустимым. Величина $H^M(x_1x_2)$ для $x_1-x_2=0$ равна B_0 . Угловой коэффициент линии, т. е. разность между значениями $H^M(x_1x_2)$ для $x_1-x_2=0$ и $x_1-x_2=1$, дает значение B_1 , как это показано на рис. 11 для системы Sn—Hg. Подстановка значений B_0 и B_1 в (II-64), (II-66) и (II-67) дает следующие эмпирические

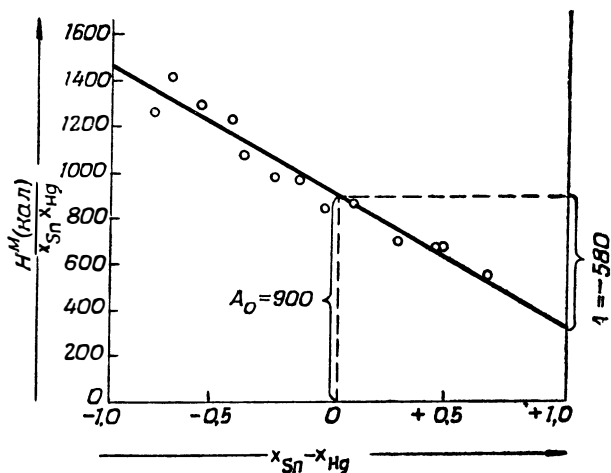


Рис. 11. Обработка результатов измерений интегральной теплоты смешения H^M для жидкой фазы в системе Sn—Hg при 250° (по Каваками [157])

уравнения для интегральной теплоты смешения и парциальных теплот смешения в системе Sn—Hg

$$H^M (\text{кал}) = 900 x_{\text{Sn}} x_{\text{Hg}} - 580 x_{\text{Sn}} x_{\text{Hg}} (x_{\text{Sn}} - x_{\text{Hg}}), \quad (\text{II-72})$$

$$H_{\text{Sn}}^M (\text{кал}) = -840 (1 - x_{\text{Sn}})^2 + 2320 (1 - x_{\text{Sn}})^3, \quad (\text{II-73})$$

$$H_{\text{Hg}}^M (\text{кал}) = +2640 (1 - x_{\text{Hg}})^2 - 2320 (1 - x_{\text{Hg}})^3. \quad (\text{II-74})$$

Аналогичное разложение в ряд может быть применено и для избыточной молярной энтропии, определяемой по (I-57)

$$S^E = x_1 x_2 [C_0 + C_1 (x_1 - x_2) + \dots] = x_1 x_2 \sum_{v=0, 1, \dots} C_v (x_1 - x_2)^v, \quad (\text{II-75})$$

где C_0, C_1, \dots — коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных.

Из общего уравнения

$$F^E = H^M - TS^E \quad (\text{II-76})$$

коэффициенты для избыточной молярной свободной энергии будут равны

$$A_v = B_v - C_v T. \quad (\text{II-77})$$

Во многих случаях температурной зависимостью теплоты смешения и избыточной молярной энтропией можно пренебречь. Тогда, пользуясь коэффициентами B_v и C_v , можно описать зависимость термодинамических функций как от температуры, так и от состава. В частности, если достаточно двух членов общего ряда разложения, то, как указал Музиль [261], необходимы коэффициенты B_1, B_2, C_1 и C_2 . Однако имеются системы, поведение которых не может быть достаточно точно описано двумя членами ряда, например Au—Pt, Cd—Bi, Cd—Sb. Независимо от этих соображений Борелиус [33, 34] вывел следующее выражение для интегральной молярной теплоты смешения в функции состава

$$H^M = A_1 x_1^n x_2 + A_2 x_1^{n-1} x_2^2 + \dots + A_n x_1 x_2^n. \quad (\text{II-78})$$

где A_1, A_2, \dots, A_n — постоянные;
 n — число членов ряда.

Правая часть этого уравнения эквивалентна правой части (II-64), однако коэффициенты имеют другие числовые значения. Если раствор регулярный и действительно уравнение (I-106), то величины F^M, F_1^M и F_2^M также определяются из (II-78). Пользуясь выражениями такого вида, Борелиус [34] вычислил коэффициенты в (II-78) из экспериментальных данных о пределах растворимости [см. (IV-11) в гл. IV, п. 3].

В большинстве случаев практической металлургии один из металлов, например 1, содержится в преобладающем количестве, а растворенных веществ (2, 3 и т. д.) несколько. В порядке первого приближения коэффициенты активности различных растворенных веществ могут быть приняты равными их предельным значениям в чистом растворителе f_2°, f_3° и т. д. Чипмен [47] и другие показали, что удовлетворительное описание равновесий, встречающихся в металлургии, стало возможно только при учете влияния различных растворенных веществ на коэффициенты активности. Так, например, присутствие 2% (вес.) углерода в жидком железе увеличивает коэффициент активности кремния примерно вдвое.

Разложение избыточной парциальной молярной свободной энергии или логарифма коэффициента активности в ряд Тейлора позволяет получить следующее выражение для коэффициента активности компонента 2 в растворе с молярными долями x_1, x_2, x_3 и т. д. Различных растворенных веществ

$$\begin{aligned} & \ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) - \ln f_2^\circ + \\ & + \left[x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_4} + \dots \right] + \\ & + \left[\frac{1}{2} x_2^2 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2^2} + x_2 x_3 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2 \partial x_3} + \dots \right] + \dots, \quad (\text{II-79}) \end{aligned}$$

где производные берутся для предельного случая нулевой концентрации всех растворенных веществ. Если отбросить члены, содержащие вторую и высшие производные, то логарифм коэффициента активности становится линейной функцией молярных долей растворенных веществ

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln f_2^\circ + x_2 \epsilon_2^{(2)} + x_3 \epsilon_2^{(3)} + x_4 \epsilon_2^{(4)} + \dots, \quad (\text{II-80})$$

где коэффициенты $\epsilon_2^{(2)}$, $\epsilon_2^{(3)}$ и т. д. определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_2^{(2)} &= \partial \ln f_2 / \partial x_2, \\ \epsilon_2^{(3)} &= \partial \ln f_2 / \partial x_3 \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-81})$$

Для практических приложений, если производные высших порядков в приведенном выше ряде могут быть отброшены, то концентрации в (II-80) и (II-81) могут быть выражены в весовых процентах вместо молярных долей. Далее натуральный логарифм может быть заменен обычным.

Уравнения (II-79) без членов, содержащих высшие производные, могут быть переписаны так:

$$\begin{aligned} \ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) &= \ln f_2^\circ + \ln \frac{f_2(x_2, x_3=0, x_4=0, \dots)}{f_2^\circ} + \\ &+ \ln \frac{f_2(x_2=0, x_3, x_4=0, \dots)}{f_2^\circ} + \\ &+ \ln \frac{f_2(x_2=0, x_3=0, x_4, \dots)}{f_2^\circ} + \dots \quad (\text{II-82}) \end{aligned}$$

Иными словами, коэффициент активности компонента 2 в многокомпонентной системе может быть вычислен из его значения в системе 1—2 и его предельного значения в системах 1—3, 1—4 и т. д., рассматриваемых как растворители для компонента 2 и содержащих соответственно молярные доли x_3 , x_4 и т. д.

Первые два члена правой части (II-82) можно объединить. Обозначим для краткости последующие члены через

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(3)} &= f_2(x_2 = 0, x_3, x_4 = 0, \dots) / f_2^{\circ}; \\ f_2^{(4)} &= f_2(x_2 = 0, x_3 = 0, x_4, \dots) / f_2^{\circ} \text{ и т.д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-83})$$

Тогда (II-82) примет форму, предложенную Шерманом, Элвендером и Чипменом [346], а также Чипменом и Эллиотом [49],

$$f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = f_2(x_2, x_3 = 0, x_4 = 0, \dots) f_2^{(3)} \cdot f_2^{(4)} \dots \quad (\text{II-84})$$

Первый множитель правой части (II-84) представляет собой коэффициент активности компонента 2 в бинарной системе 1—2 с молярной долей x_2 , а следующие множители могут рассматриваться как поправочные коэффициенты, учитывающие наличие компонентов 3, 4 и т. д.

Практически нет необходимости определять коэффициенты $f_2^{(3)}$, $f_2^{(4)}$ и т. д. путем экстраполяции экспериментальных данных до $x_2 = 0$. Можно непосредственно использовать данные для конечных значений концентрации компонента 2 при условии, что границы линейной зависимости по (II-80) не нарушены.

Уравнение (II-80) может быть применено:

1) для произвольных значений x_2 и x_3 при исчезающе малых концентрациях прочих растворенных веществ и

2) для того же значения x_2 при $x_3 = 0$, $x_4 = 0$ и т. д.

Вычитая соответствующие части уравнений, получим

$$\ln \frac{f_2(x_2, x_3, x_4 = 0, \dots)}{f_2(x_2, x_3 = 0, x_4 = 0, \dots)} = x_3 \varepsilon_2^{(3)}. \quad (\text{II-85})$$

Правая часть (II-85) пропорциональна x_3 , но не зависит от x_2 ; поэтому отношение коэффициентов активности в левой части (II-85) также не зависит от x_2 . Отсюда следуют уравнения для практического определения $f_2^{(3)}$, $f_2^{(4)}$ и т. д.

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(3)} &= \frac{f_2(x_2, x_3, x_4 = 0, \dots)}{f_2(x_2, x_3 = 0, x_4 = 0, \dots)}, \\ f_2^{(4)} &= \frac{f_2(x_2, x_3 = 0, x_4, \dots)}{f_2(x_2, x_3 = 0, x_4 = 0, \dots)} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-86})$$

где значения x_2 в знаменателе и числителе должны быть одинаковыми, но могут выбираться произвольно.

Аналогичные уравнения могут быть написаны, кроме компонента 2, и для других компонентов.

Определение коэффициентов в различных уравнениях типа (II-80) облегчается так называемыми соотношениями Максвелла.

Эти соотношения легко получаются из определения парциальной молярной свободной энергии $\bar{F}_i = (\partial F / \partial n_i)$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial \bar{F}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \bar{F}_j}{\partial n_i}, \quad (\text{II-87})$$

откуда с учетом (I-43)

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln f_j}{\partial x_i} \quad \text{для } x_i = 0, \quad x_j = 0. \quad (\text{II-88})$$

Используя обозначение (II-81), пишем

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}. \quad (\text{II-89})$$

Уравнения (II-79), (II-80), (II-82), (II-83) и (II-84) могут быть упрощены, если при определении активностей и коэффициентов активности принять за стандартное состояние не чистое вещество, а бесконечно разбавленный раствор в металле 1, так что $f_i^{\circ} = 1$ для $i = 2, 3$ и т. д. Такой выбор стандартного состояния может быть сделан в особенности для неметаллических элементов, как сера и кислород, которые в условиях производства стали не встречаются в виде чистых твердых или жидких фаз, а присутствуют только растворенными в металлических фазах [см. (I-92) до (I-94) в гл. I, п. 8].

Глава III

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ С СУЩЕСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АТОМОВ

1. Постановка задачи

Рентгеновские исследования сплавов часто обнаруживают наличие твердых растворов с упорядоченным распределением атомов, т. е. с нахождением различных атомов в определенных узлах решетки. Полностью упорядоченное состояние может иметь место, только если отношение чисел атомов двух видов выражается отношением малых целых чисел ν_1/ν_2 . Соответствующая молярная

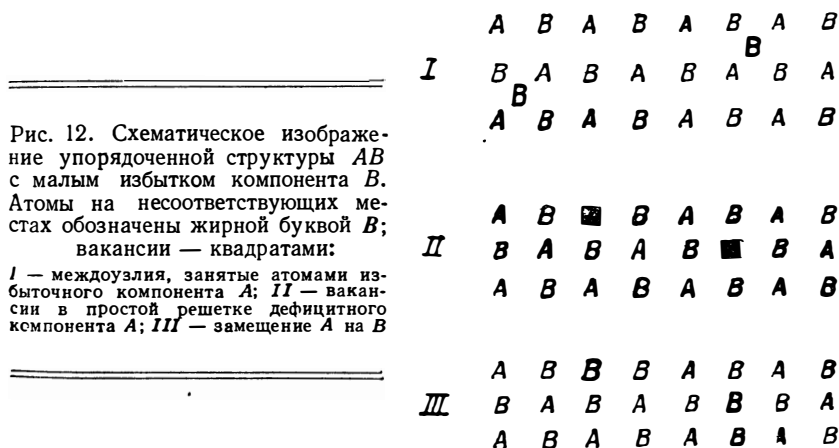


Рис. 12. Схематическое изображение упорядоченной структуры AB с малым избытком компонента B . Атомы на несоответствующих местах обозначены жирной буквой B ; вакансии — квадратами:

I — междуузлия, занятые атомами избыточного компонента A ; *II* — вакансии в простой решетке дефицитного компонента A ; *III* — замещение A на B

доля называется «концентрацией порядка». Избыток одного из двух компонентов должен, следовательно, приводить к отклонению от полностью упорядоченного состояния. Соответствие состава сплава концентрации порядка является необходимым, но недостаточным условием полной упорядоченности, так как даже при концентрации порядка может иметь место некоторое разупорядочение атомов, как это показано ниже (см. рис. 13 и 15). Более подробно см. гл. III, п. 3 и 4.

Не останавливаясь на сложных случаях, можно указать три основных типа разупорядочения атомов: внедрения, вакансии и замещения. Эти случаи иллюстрируются рис. 12 в предположе-

нии, что в существенно упорядоченном кристалле AB имеется избыток B . В случае I атомы избыточного компонента занимают некоторые промежуточные позиции. В случае II нормальные положения атомов компонента, содержащегося в меньшем количестве, являются вакантными. В случае III атомы избыточного компонента занимают места, принадлежавшие другому компоненту. Эти три вида отклонений будут в дальнейшем именоваться общим термином «дефект».

При определении среднего числа атомов в элементарной ячейке по плотности, параметрам решетки, составу и атомным весам компонентов можно, до некоторой степени, различать виды неупорядоченности, показанные на рис. 12. В соответствии с современным состоянием теории можно сформулировать следующие правила:

1) беспорядок внедрения наблюдается более часто в случае, если атомы одного из компонентов сравнительно малы, так как малые атомы легко помещаются в междоузлиях (например, Fe_4N при избытке N);

2) вакансионный беспорядок вероятен, когда диаметр атомов одного вида сравнительно мал, так что вакансии в простой решетке этого компонента не создают слишком больших «пор» (например, Fe_4N с дефицитом N ; FeS и $FeSe$ с дефицитом Fe);

3) во многих упорядоченных структурах металлов различные виды атомов имеют приблизительно одинаковый атомный объем и не отличаются в заметной степени друг от друга по электрическому заряду. В таких системах при избытке одного из компонентов реализуется беспорядок замещения.

Если отношение чисел атомов разного вида равно отношению чисел узлов простых решеток упорядоченной структуры, возможно идеальное упорядоченное состояние. Если упорядоченное состояние отвечает минимуму энергии или энтальпии, то, как это будет показано далее, при температуре абсолютного нуля система приближается к абсолютному порядку. При температурах, отличных от абсолютного нуля, внутреннее равновесие системы определяется не минимумом энтальпии, а, скорее, минимумом свободной энергии $F = H - TS$. Чем выше температура, тем большее значение имеет отрицательный член TS . Согласно Больцману, энтропия S непосредственно определяется степенью порядка и увеличивается с ростом последней. Поэтому минимум свободной энергии при любой температуре, большей абсолютного нуля, отвечает некоторой конечной степени беспорядка.

Если отклонения от состояния идеального порядка относительно малы, концентрация дефектов в функции состава и температуры может быть определена при помощи несложных вычислений.

Эти вопросы разбираются в гл. III, п. 2—4 на основе работ Вагнера и Шоттки [397] и Эландера [267]. Состояния с большой

долей смещенных атомов, соответствующие переходу к твердым растворам с произвольным распределением атомов, требуют довольно сложной теории; краткий обзор этого вопроса можно найти в гл. III, п. 5.

Изменения электронного строения, имеющие место при изменении состава, могут считаться сравнительно малыми. Это допущение утрачивает силу, если концентрация электронов проводимости переходит через острый минимум при концентрации порядка, как это имеет место у полупроводников, подобных PbS [7, 76, 128, 258].

В этом случае позиционный беспорядок атомов и неупорядоченность электронов становятся в равной степени существенными [391, 332]. В частности, это было показано для Cu_2O [71, 97, 395].

2. Основные уравнения теории неупорядоченности

Обозначим через N_1 и N_2 соответственно числа атомов веществ 1 и 2. Полное число нормальных узлов, обозначаемое через N_s , состоит из N_{s1} нормальных узлов атомов 1 и N_{s2} — атомов 2. Далее, N_0 означает число междоузлий, а N_{10} и N_{20} — число атомов 1 и 2, размещенных в междоузлиях. N_{s1} узлов для атомов вещества 1 принимаются кристаллографически, а следовательно, и энергетически равнозначными. Аналогичное допущение принимается и для N_{s2} узлов для атомов 2 и N_0 междоузлий. Числа вакансий в нормальных узлах атомов 1 и 2 обозначим через $N_{1\blacksquare}$ и $N_{2\blacksquare}$. Наконец, числа атомов 1 и 2, занимающих несоответствующие места (атомы 1 в узлах 2 или атомы 2 в узлах 1), обозначим через $N_{1\bullet}$ и $N_{2\bullet}$.

Отношение чисел нормальных узлов N_{s1}/N_{s2} дается отношением целых чисел ν_1/ν_2 . Геометрические условия делают возможным полный порядок только при определенной молярной доле, т. е. при «концентрации порядка» $x_2 = \nu_2/(\nu_1 + \nu_2)$.

Число дефектов принимается малым по сравнению с общим числом узлов

$$\left. \begin{aligned} N_{10} \ll N_s, \quad N_{20} \ll N_s, \\ N_{1\blacksquare} \ll N_s, \quad N_{2\blacksquare} \ll N_s, \\ N_{1\bullet} \ll N_s, \quad N_{2\bullet} \ll N_s. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-1})$$

Поскольку силы между отдельными атомами быстро убывают с увеличением расстояния, энергия взаимодействия дефектов должна приниматься во внимание лишь в случаях их непосредственной близости. Доля соседних дефектов в их общем числе может, вообще говоря, игнорироваться, если число дефектов мало (около 1%) по сравнению с общим числом узлов. При таком допущении

полная энергия E с достаточной точностью может рассматриваться как линейная функция числа атомов, занимающих различные положения

$$E = (N_s E^* + N_{10} E_{10} + N_{20} E_{20} + N_{1\blacksquare} E_{1\blacksquare} + N_{2\blacksquare} E_{2\blacksquare} + N_{1\bullet} E_{1\bullet} + N_{2\bullet} E_{2\bullet}) / N_0, \quad (\text{III-2})$$

где E^* означает увеличение энергии, когда один моль сплава, содержащего компоненты 1 и 2 в пропорции $\nu_1:\nu_2$, образует идеально упорядоченную структуру, причем энергия изолированных атомов 1 и 2 полагается равной нулю; E_{10} — увеличение энергии, когда один моль вещества 1 вносится в междоузлия; $E_{1\blacksquare}$ — увеличение энергии при удалении одного моля атомов 1 с узлов 1; $E_{1\bullet}$ — изменение энергии, вызванное удалением одного моля атомов 2 из их нормальных положений в бесконечность и замещение их атомами 1, доставленными из бесконечности. Величины с индексом 2 определяются соответствующим образом; N_0 — число Авогадро.

Объем может быть выражен линейной функцией аналогичного вида

$$V = (N_s V^* + N_{10} V_{10} + N_{20} V_{20} + N_{1\blacksquare} V_{1\blacksquare} + N_{2\blacksquare} V_{2\blacksquare} + N_{1\bullet} V_{1\bullet} + N_{2\bullet} V_{2\bullet}) / N_0. \quad (\text{III-3})$$

Для определения свободной энергии $F = E - TS + PV$ из полной энергии E необходимо вычислить энтропию S . Энтропия колебаний S_v может быть изображена линейной функцией числа каждого из различных узлов, т. е. так же, как и полная энергия

$$S_v = (N_s S^* + N_{10} S_{10} + N_{20} S_{20} + N_{1\blacksquare} S_{1\blacksquare} + N_{2\blacksquare} S_{2\blacksquare} + N_{1\bullet} S_{1\bullet} + N_{2\bullet} S_{2\bullet}) / N_0. \quad (\text{III-4})$$

Кроме того для позиционной энтропии имеем

$$S_p = k \ln W_p, \quad (\text{III-5})$$

где W_p — соответствующая термодинамическая вероятность, т. е. число микроскопических конфигураций для данного макросостояния. Величина W_p равна произведению чисел перестановок имеющих эквивалентных узлов, деленных на произведение числа атомов в энергетически эквивалентных узлах и числа перестановок вакансий, т. е.

$$W_p = \frac{N_{s1}!}{N_{1\blacksquare}! N_{2\bullet}! (N_{s1} - N_{1\blacksquare} - N_{2\bullet})!} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{N_{s2}!}{N_{2\blacksquare}! N_{1\bullet}! (N_{s2} - N_{2\blacksquare} - N_{1\bullet})!} \times \\ & \times \frac{N_0!}{N_{10}! N_{20}! (N_0 - N_{10} - N_{20})!}. \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

Согласно формуле Стирлинга для больших N

$$\ln N! = N \ln N - N, \quad (\text{III-7})$$

получаем для позиционной энтропии

$$\begin{aligned} S_p = k \ln W_p = -k & \left[N_{10} \ln \frac{N_{10}}{N_0} + N_{20} \ln \frac{N_{20}}{N_0} + \right. \\ & + N_{1\blacksquare} \ln \frac{N_{1\blacksquare}}{N_{s1}} + N_{2\blacksquare} \ln \frac{N_{2\blacksquare}}{N_{s2}} + \\ & + N_{1\bullet} \ln \frac{N_{1\bullet}}{N_{s2}} + N_{2\bullet} \ln \frac{N_{2\bullet}}{N_{s1}} + \\ & + (N_{s1} - N_{1\blacksquare} - N_{2\bullet}) \ln \frac{N_{s1} - N_{1\blacksquare} - N_{2\bullet}}{N_{s1}} + \\ & + (N_{s2} - N_{2\blacksquare} - N_{1\bullet}) \ln \frac{N_{s2} - N_{2\blacksquare} - N_{1\bullet}}{N_{s2}} + \\ & \left. + (N_0 - N_{10} - N_{20}) \ln \frac{N_0 - N_{10} - N_{20}}{N_0} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

Условием внутреннего равновесия будет

$$(\delta F)_{P, T, N_1, N_2} = 0, \quad (\text{III-9})$$

где P , T , N_1 и N_2 означают величины, сохраняющиеся постоянными при вариации числа дефектов.

Дальнейшие уравнения получаются суммированием чисел атомов каждого вида

$$N_1 = [\nu_1 / (\nu_1 + \nu_2)] N_s + N_{10} - N_{1\blacksquare} + N_{1\bullet} - N_{2\bullet}, \quad (\text{III-10})$$

$$N_2 = [\nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)] N_s + N_{20} - N_{2\blacksquare} + N_{2\bullet} - N_{1\bullet}. \quad (\text{III-11})$$

Этих уравнений достаточно для исключения переменных N_{s1} , N_{10} , N_{20} , $N_{1\blacksquare}$, $N_{2\blacksquare}$, $N_{1\bullet}$ и $N_{2\bullet}$, если даны полные числа атомов N_1 и N_2 . Теперь свободная энергия F может быть подсчитана как функция общего числа атомов или молей. При дифференцировании свободной энергии по числу молей каждого компонента получаются парциальные молярные свободные энергии \bar{F}_1 и \bar{F}_2 . Простые решения получены только для некоторых случаев, как будет показано ниже.

При дальнейших вычислениях вводится символ Δx_2 , обозначающий разность между составом сплава и концентрацией порядка (обе величины в молярных долях)

$$\Delta x_2 = x_2 - v_2 / (v_1 + v_2) \quad (\text{III-12})$$

и соответственно

$$\Delta x_1 = x_1 - v_1 / (v_1 + v_2). \quad (\text{III-13})$$

Согласно (III-1) предполагается, что число дефектов составляет лишь небольшую долю числа нормальных узлов. Поэтому следует считать $\Delta x_2 \ll 1$.

3. Беспорядок в упорядоченной структуре с атомами внедрения и вакансиями атомов только одного компонента

Ниже рассматриваются фазы типа Fe_4N , в которых атомы компонента 1 (железа) находятся только на своих местах, а некоторые атомы компонента 2 (азота) помещаются в междоузлиях. В связи с этим в простой решетке компонента 2 (азота) имеются вакансии. При этом предполагается, что другие дефекты практически отсутствуют. Беспорядок этого типа для случая упорядоченной структуры идеального стехиометрического состава схематически показан на рис. 13.

Из общего уравнения гл. III, п. 2 следует, что

$$\frac{N_{20}}{N_s} \frac{N_{2\blacksquare}}{N_s} = \alpha^2, \quad (\text{III-14})$$

где α — степень беспорядка, т. е. доля атомов компонента 2, находящихся в междоузлиях, подсчитываемая как отношение числа вакансий в простой решетке компонента 2 к полному числу узлов при концентрации порядка, т. е.

$$\alpha = \left(\frac{N_{20}}{N_s} \right)_{\Delta x_2 = 0} = \left(\frac{N_{2\blacksquare}}{N_s} \right)_{\Delta x_2 = 0}. \quad (\text{III-15})$$

Из этих соотношений может быть получено число атомов в междоузлиях и число вакансий для данного состава, а также могут быть определены относительные парциальные свободные энергии и активности. Для последних имеем

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{a_1 (\Delta x_2 = 0)} &= \left(\frac{1}{\alpha} \frac{N_{2\blacksquare}}{N_s} \right)^{v_2/v_1} = \\ &= \left\{ \left[1 + \left(\frac{v_1 + v_2}{v_1} \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{v_1 + v_2}{v_1} \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right\}^{v_2/v_1}, \quad (\text{III-16}) \end{aligned}$$

$$\frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} = \frac{1}{\alpha} \frac{N_{20}}{N_2} = \left\{ \left[1 + \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right\}. \quad (III-17)$$

При большом избытке компонента 2 его активность τ возрастет пропорционально положительному отклонению от концентрации порядка Δx_2

$$\frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} \frac{\Delta x_2}{\alpha} \quad \text{для } \Delta x_2 \gg \alpha. \quad (III-18)$$

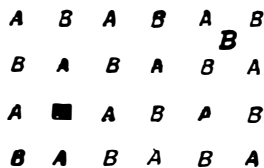


Рис. 13. Беспорядок в упорядоченной структуре AB с атомами B в междоузлиях и вакансиями B (для концентрации порядка)

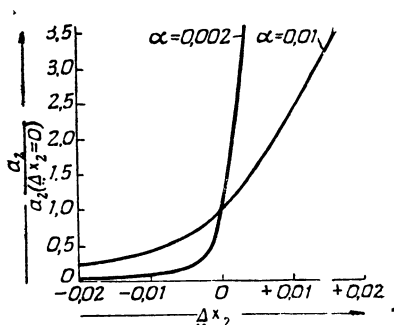


Рис. 14. Концентрационная зависимость активности a_2 в упорядоченной структуре с атомами в междоузлиях и вакансиями только компонента 2

При большом дефиците компонента 2 его активность τ обратна пропорциональна отклонению от концентрации порядка $|\Delta x_2|$

$$\frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha}{|\Delta x_2|} \quad \text{для } -\Delta x_2 \gg \alpha. \quad (III-19)$$

Графически зависимость a_2 от Δx_2 выражается гиперболой (рис. 14).

На графике концентрационной зависимости относительных парциальных свободных энергий или $\log a_1$ и $\log a_2$ в функции Δx_2 обращает на себя внимание наличие перегибов при $\Delta x_2 = 0$ (рис. 15). Эта особенность вообще характерна для упорядоченных структур, в особенности при наличии беспорядка замещения

(рис. 15) и встречается также у упорядоченных молекулярных фаз при наличии химических равновесий. Перегибы потенциальных кривых при электрохимическом титровании кислот, оснований, окислителей и т. д. отвечают большей частью крутому подъему в точке перегиба кривой на рис. 15. Эти явления, согласно Вагнеру и Шоттки, могут считаться качественным доказательством наличия упорядоченного состояния в тех случаях, когда экспериментальные трудности не позволяют получить сверхструктурных линий при рентгеновском анализе. Можно также получить

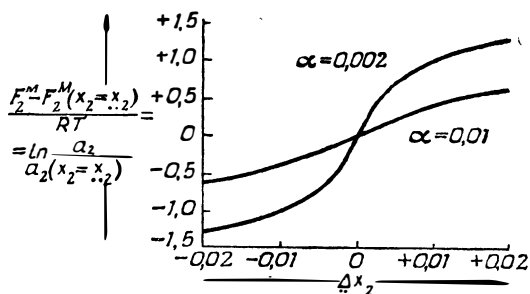
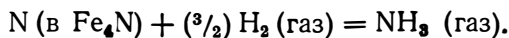


Рис. 15. Концентрационная зависимость относительной парциальной молярной свободной энергии F_2^M в упорядоченной структуре с атомами в междуузлиях и вакансиях только компонента 2

и количественные указания об упорядоченности путем вычисления степени беспорядка α , если разность между соответствующими относительными парциальными молярными свободными энергиями, или отношение активностей a_1' и a_2'' , определена экспериментально по меньшей мере для двух отдельных значений молярных долей $\Delta x_2'$ и $\Delta x_2''$. Для фазы Fe_4N отношение активностей a_2''/a_2' , а также соответствующие значения $\Delta x_2''$ и $\Delta x_2'$ могут быть получены из исследований Лерера [207] и Айгейгута и Кауппа [75] по равновесию в реакции



Из этих данных следует, что при $600^\circ \alpha = 0,003$ в соответствии с расчетом Вагнера и Шоттки [397]. Эландер [267] указал, что относительная парциальная молярная энтропия ведет себя аномально вблизи концентрации порядка. Из-за отсутствия измерений, относящихся к беспорядку типа Fe_4N , этот вопрос здесь не рассматривается. Основы будут даны в гл. III, п. 4.

4. Неупорядоченность замещения

Здесь будут рассмотрены фазы типа β' -латуни в системе Cu—Zn, обнаруживающие беспорядок из-за нахождения атомов Cu в узлах Zn и атомов Zn в узлах Cu (рис. 16). Атомы, находящиеся в междоузлиях, и вакансии при этом исключаются из рассмотрения.

Рис. 16. Беспорядок замещения в упорядоченной структуре АВ для концентрации порядка (атомы на соответствующих местах обозначены жирными буквами)

| | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| · | A | B | A | B | A | B |
| | B | A | A | A | B | A |
| · | A | B | A | B | B | B |
| | B | A | B | A | B | A |

Из общих уравнений в гл. III, п. 2 следует, что

$$\frac{N_{1\bullet}}{N_s} \frac{N_{2\bullet}}{N_s} = \alpha^2. \tag{III-20}$$

Здесь α по-прежнему степень беспорядка, т. е. доля атомов типа 1 в узлах типа 2. Эта величина равна числу атомов типа 2 в узлах типа 1, отнесенному к общему числу узлов решетки при концентрации порядка

$$\alpha = \left(\frac{N_{1\bullet}}{N_s} \right)_{\Delta x_2 = 0} = \left(\frac{N_{2\bullet}}{N_s} \right)_{\Delta x_1 = 0}. \tag{III-21}$$

Число атомов, разупорядоченных путем замещения, а также свободные энергии и активности могут быть подсчитаны так:

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{a_1(\Delta x_2 = 0)} &= \left(\frac{1}{\alpha} \frac{N_{1\bullet}}{N_s} \right)^{\nu_1 / (\nu_1 + \nu_2)} = \\ &= \left\{ \left[1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right\}^{\nu_1 / (\nu_1 + \nu_2)}; \end{aligned} \tag{III-22}$$

$$\begin{aligned} \frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} &= \left(\frac{1}{\alpha} \frac{N_{2\bullet}}{N_s} \right)^{\nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)} = \\ &= \left\{ \left[1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right\}^{\nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)}. \end{aligned} \tag{III-23}$$

При большом избытке компонента 2 его активность возрастает не в линейной зависимости от Δx_2 , но пропорционально этой величине в степени меньшей единицы. Последнее можно получить из элементарных положений [397]

$$\frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} = \left(\frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^{v_1 / (v_1 + v_2)} \quad \text{для } \Delta x_2 \gg \alpha. \quad (\text{III-24})$$

При большом дефиците компонента 2 его активность обратно пропорциональна той же степени величины Δx_2

$$\frac{a_2}{a_2(\Delta x_2 = 0)} = \left(\frac{\alpha}{|\Delta x_2|} \right)^{v_1 / (v_1 + v_2)} \quad \text{для } -\Delta x_2 \gg \alpha. \quad (\text{III-25})$$

Для графиков концентрационной зависимости парциальных молярных свободных энергий (или $\log a_1$ и $\log a_2$) характерно наличие перегиба и резкого подъема при $\Delta x_2 = 0$, как это уже отмечалось в гл. III, п. 3 в связи с рис. 15.

Если экспериментально определена разность парциальных молярных свободных энергий или отношение активностей, отвечающих по меньшей мере двум молярным долям $\Delta x'_2$ и $\Delta x''_2$, то степень беспорядка α может быть определена количественно, как указано в гл. III, п. 3,

$$\alpha = \frac{A^2 [(\Delta x'_2)^2 + (\Delta x''_2)^2] - A(A^2 + 1) \Delta x'_2 \Delta x''_2}{(A^2 - 1)^2}, \quad (\text{III-26})$$

где A — вспомогательная функция, определяемая уравнением

$$A = (\alpha''_2 / \alpha'_2)^{(v_1 + v_2) / v_1}. \quad (\text{III-27})$$

Эландер [267] исследовал, кроме того, особенно характерную концентрационную зависимость энтропии твердых растворов от упорядоченного распределения атомов. Нижеследующие расчеты базируются на выводах гл. III, п. 2. Общее уравнение (III-8) дает позиционную энтропию. Для одного моля ($N_1 + N_2 = N_s = N_0$) позиционная энтропия в основном равна относительной интегральной молярной энтропии S^M , поскольку доля, вносимая колебаниями атомов в величину энтропии упорядоченной фазы, может быть приблизительно приравнена к сумме энтропий чистых металлов

$$S^M \approx S_p = -R \left[\frac{N_{1\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{1\bullet}}{N_{s2}} + \frac{N_{2\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{2\bullet}}{N_{s1}} + \frac{N_{s1} - N_{2\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{s1} - N_{2\bullet}}{N_{s1}} + \frac{N_{s2} - N_{1\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{s2} - N_{1\bullet}}{N_{s2}} \right]. \quad (\text{III-28})$$

Для дальнейших вычислений в качестве приближения воспользуемся разложением логарифма в ряд (действительно для $N_{2\bullet} \ll N_{s1}$ и $N_{1\bullet} \ll N_{s2}$)

$$\frac{N_{s1} - N_{2\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{s1} - N_{2\bullet}}{N_{s1}} \approx - \frac{N_{2\bullet}}{N_s}, \quad (III-29)$$

$$\frac{N_{s2} - N_{1\bullet}}{N_s} \ln \frac{N_{s2} - N_{1\bullet}}{N_{s2}} \approx - \frac{N_{1\bullet}}{N_s}. \quad (III-30)$$

Используя эти выражения, а также уравнения (III-22) и (III-23) для вычисления $N_{1\bullet}$ и $N_{2\bullet}$, получаем новый вариант уравнения (III-8).

$$\begin{aligned} S^M \approx S^p = & -\alpha R \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} \ln \left[\frac{\alpha^2 (\nu_1 + \nu_2)^2}{\nu_1 \nu_2} \right] + \right. \\ & + \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \ln \left[\frac{\nu_2}{\nu_1} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right] - \\ & \left. - 2 \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} \right\}. \quad (III-31) \end{aligned}$$

Любое отклонение от концентрации порядка увеличивает беспорядок и вместе с тем позиционную энтропию. Если отклонения от концентрации порядка велики по сравнению со степенью беспорядка, действительны следующие простые уравнения:

а) избыток компонента 1, $\Delta x_1 = -\Delta x_2 \gg x$

$$S^M \approx -R \{ \Delta x_1 \ln [\Delta x_1 (\nu_1 + \nu_2) / \nu_2] - \Delta x_1 \}. \quad (III-32)$$

б) избыток компонента 2, $\Delta x_2 \gg \alpha$

$$S^M \approx -R \{ \Delta x_2 \ln [\Delta x_2 (\nu_1 + \nu_2) / \nu_1] - \Delta x_2 \}. \quad (III-33)$$

График этих двух уравнений имеет две ветви, имеющие в начале резкий, а затем все меньший подъем (рис. 17). Если беспорядок полностью исчезает при концентрации порядка ($\alpha = 0$), то (III-32) и (III-33) действительны вплоть до $\Delta x_2 = 0$, причем обе ветви сходятся при $\Delta x_2 = 0$, $S_p = 0$, в соответствии с исчезновением позиционной энтропии при концентрации порядка (см. рис. 17).

Однако при конечной степени беспорядка позиционная энтропия имеет конечную величину также и при концентрации порядка, т. е. при $\Delta x_2 = 0$.

С помощью точного уравнения (III-31) при $\alpha > 0$ получена верхняя кривая на рис. 17. Чем меньше α , тем острее и глубже минимум при $\Delta x_2 = 0$.

Можно также вывести относительные парциальные молярные энтропии из интегральной молярной энтропии. Это можно сделать или аналитически, на основании (I-35) и (I-36), или графически,

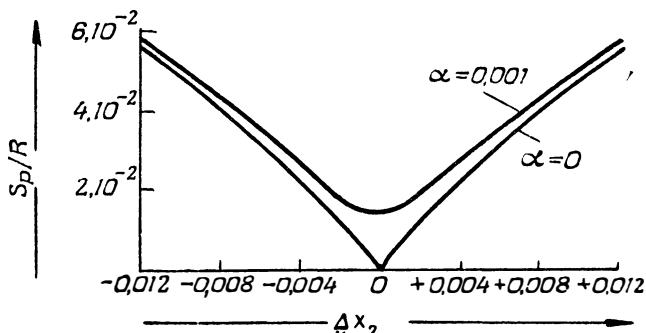


Рис. 17. Позиционная энтропия S_p в упорядоченной структуре с беспорядком замещения для $\nu_1 : \nu_2 = 1 : 1$ согласно (III-31)

путем проведения касательных, как это показано в другой связи на рис. 1.

Для вычисления S_1^M из (III-31) при помощи (I-35) первый член правой части (I-35), т. е. S^M , может быть отброшен, так как он, согласно (III-31), по порядку величины равен $R|\Delta x_2|$, а величина Δx_2 принимается значительно меньшей единицы. С другой стороны, второй член $x_2 \partial S^M / \partial x_2$ по порядку величины равен R . Считая приближенно $x_2 \approx \nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)$ равной концентрации порядка, получаем следующие выражения для относительных парциальных молярных энтропий S_1^M и S_2^M :

$$S_1^M \approx - \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\partial S^M}{\partial x_2} \approx$$

$$\approx - \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} R \left\{ \frac{\frac{1}{2} \frac{\Delta x_1}{\alpha}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{2} \frac{\Delta x_1}{\alpha}\right)^2}} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\alpha^2 (\nu_1 + \nu_2)^2}{\nu_1 \nu_2} \right] + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\nu_1}{\nu_2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_1}{2\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x_1}{2\alpha} \right)^2 \right] \Bigg\}; \quad (\text{III-34})$$

$$S_2^M \approx \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\partial S^M}{\partial x_2} \approx$$

$$\approx - \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} R \left\{ \frac{\frac{1}{2} \frac{\Delta x_2}{\alpha}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{2} \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2}} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\alpha^2 (\nu_1 + \nu_2)^2}{\nu_1 \nu_2} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\nu_2}{\nu_1} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2 \right] \right\}. \quad (\text{III-35})$$

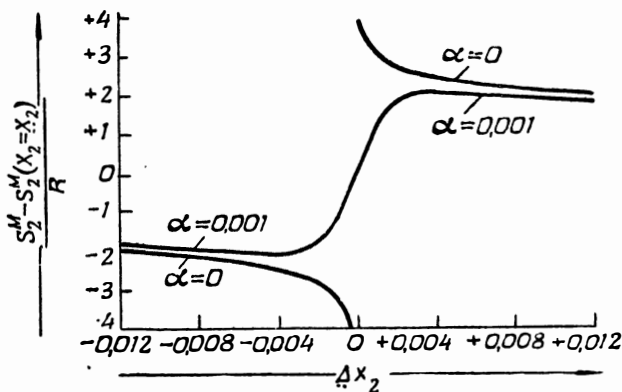


Рис. 18. Относительная парциальная молярная энтропия в упорядоченной структуре с беспорядком замещения для $\nu_1 : \nu_2 = 1 : 1$ согласно (III-35)

График зависимости S_2^M от Δx_2 показан на рис. 18. Чем меньше степень беспорядка, тем круче подъем при концентрации порядка и тем ниже минимум слева и выше максимум справа.* Для чисто-гипотетического случая $\alpha = 0$ получается прерывная кривая (изменение от $S_2^M = -\infty$ до $S_2^M = +\infty$ для $\Delta x_2 = 0$), отвечающая перелому кривой относительной интегральной молярной энтропии на рис. 17.

Как показывает (I-104), относительная парциальная молярная энтропия может быть определена экспериментально из температур

ных коэффициентов э. д. с. гальванических элементов. Специфическая форма кривой допускает количественное определение степени порядка, так же как это позволяет кривая для $\log a_2$ на рис. 15. Сравнение экспериментальной кривой с расчетными для разных значений α служит для количественного определения состояния порядка, как это показал Эландер для ряда систем (гл. VI, п. 5).

5. Переход от существенно упорядоченных структур к существенно неупорядоченным

Как показано в гл. II, п. 1 до гл. III, п. 4, для структур как существенно упорядоченных, так и существенно неупорядоченных, могут быть получены сравнительно простые теоретические соотношения. Теория промежуточных случаев, напротив, весьма сложна. Попытки решения этой задачи делались многими авторами, среди которых должны быть упомянуты Горский [88], Борелиус [31—33], Делингер [58—61], Брэгг и Вильямс [37, 38, 414], Бете [13], Пейерлс [281], Кирквуд [159], Шокли [347, 263] и Каули [53].

Эти «теории» в общем не имеют принципиальных различий и характеризуются лишь различными приближениями, имеющими цель обойти математические трудности и получить уравнения, позволяющие использовать экспериментальные величины.

Сначала следует оценить энергию системы данного состава для различных микроскопических конфигураций атомов. В большинстве исследований принимается, что энергия бинарной системы $A-B$ есть линейная функция чисел «пар» AA , AB и BB , поскольку междоатомные силы очень быстро убывают с расстоянием и поэтому ближайшие соседи определяют большую часть полной энергии системы. Это допущение является несколько сомнительным по причинам, частично рассмотренным в гл. II, п. 3 и 4. Кроме того известно, что параметр решетки зависит от степени порядка. Следовательно, если упорядочение сопровождается сжатием решетки, энергия взаимодействия между указанными парами должна возрасти. Борелиус [35] указал, что для лучшего приближения следует рассматривать не энергию пар, а энергию групп, состоящих более чем из двух атомов. Далее, желательно точно учесть энергию электронов, задаваясь атомными конфигурациями и вычисляя энергию распределения электронного газа, отвечающую минимуму свободной энергии для данной конфигурации атомов.

Затем, если энергия различных микроскопических конфигураций атомов известна, следует определить число микросостояний для данных значений полной энергии и отсюда — термодинамически наиболее устойчивое состояние системы, отвечающее минимуму свободной энергии. Эта задача в принципе не требует дополнительных допущений. Однако для упрощения расчетов приближения все же необходимы.

После этого необходимо найти уравнения для величин, поддающихся измерению, с целью связать эксперимент и теорию. Можно, в частности, вычислить функции, описывающие ближний и дальний порядок в соответствии с определением этих величин рентгеновским и электронографическим методами. Другой задачей будет вычисление теплосодержания в функции температуры. Здесь можно сослаться на экспериментальные исследования Сайкса и Джонса [153, 154, 357, 358]. Можно далее изучить температурную зависимость электросопротивления.

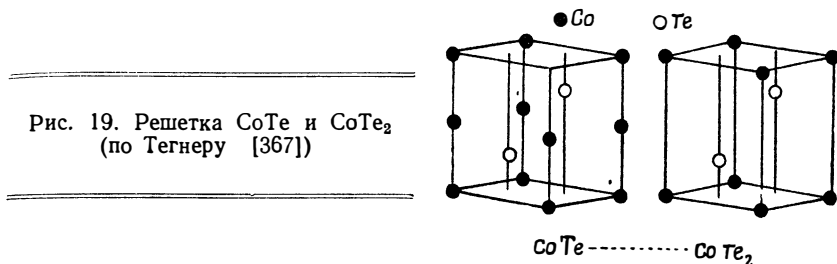


Рис. 19. Решетка CoTe и CoTe₂
(по Тегнеру [367])

Наряду с задачей об упорядоченности в функции температуры, существует также проблема зависимости упорядоченности от состава сплава. Этот вопрос в большинстве исследований не затрагивается из-за математических трудностей, которые имеют место даже в сравнительно простом случае концентрации порядка. Особенно интересным является возможность непрерывного перехода существенно упорядоченного сплава одного состава к сплаву другого состава. Такой непрерывный переход найден, например, в системе Co—Te и Ni—Te согласно рентгеновским исследованиям Тегнера [367]. Сплав имеет состав CoTe с существенно упорядоченной структурой типа NiAs. При добавке теллура простая решетка атомов теллура остается практически неизменной, тогда как в простой решетке кобальта возникают вакансии. Если концентрация вакансий сравнительно невелика, они распределяются беспорядочно. Однако при достижении состава Co:Te = 1:2 появляется существенно упорядоченная простая решетка атомов кобальта, как это показано на рис. 19. Теоретические вычисления таких термодинамических величин, как активности и парциальные молярные энтальпии, в настоящее время еще отсутствуют.

Глава IV

СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ И ДИАГРАММОЙ СОСТОЯНИЯ

1. Постановка задачи

Диаграмма состояния бинарной системы позволяет судить о типе и составе отдельных фаз, устойчивых в системе при данных температурах и давлении. Изменяя температуру и давление, можно также изменять составы x_2' , x_2'' сосуществующих фаз.

Если пренебречь влиянием давления, можно написать следующие дифференциальные уравнения температурной зависимости состава фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Эти уравнения выведены без каких-либо специальных допущений [333]:

$$\left(\frac{dx_2'}{dT} \right)_{\text{равн}} = - \frac{(1 - x_2'') \Lambda_1 + x_2'' \Lambda_2}{(x_2'' - x_2') T (\partial^2 F^{M'} / \partial x_2'^2)}; \quad (\text{IV-1})$$

$$\left(\frac{dx_2''}{dT} \right)_{\text{равн}} = - \frac{(1 - x_2') \Lambda_1 + x_2' \Lambda_2}{(x_2'' - x_2') T (\partial^2 F^{M''} / \partial x_2''^2)}. \quad (\text{IV-2})$$

В этих уравнениях Λ_1 означает количество тепла, которое должно быть введено для обратимого перевода одного моля вещества 1 из фазы ' в фазу'', в условиях равновесия. Величина Λ_2 является аналогичной характеристикой для вещества 2. В знаменателях находятся вторые производные от относительных интегральных молярных свободных энергий обеих фаз. При необходимости они могут быть выражены через первые производные от относительных парциальных молярных свободных энергий $\partial F_1^M / \partial x_1$ или $\partial F_2^M / \partial x_2$, как это следует из (I-35) и (I-36).

В принципе эти уравнения позволяют построить различные линии диаграмм равновесия, если заданы некоторые отправные точки. Начиная с точки плавления одного из чистых компонентов, можно по (IV-1) и (IV-2) получить начальные наклоны кривых ликвидуса и солидуса; интегрирование позволит получить эти кривые в целом. Для этого необходимо знать как теплоты переходов Λ_1 и Λ_2 , так и относительные интегральные молярные свободные энергии $F^{M'}$ и $F^{M''}$ в функции температуры и состава. Однако данные об этих величинах, как правило, отсутствуют.

В большинстве случаев теоретический расчет кривых равновесия может быть сделан лишь при введении приближений. Если даже количественное построение диаграммы состояния невозможно, то могут быть сделаны важные качественные выводы. Необходимые графические методы можно найти во многих курсах термодинамики.

Примером количественного расчета линий равновесия на диаграммах состояния могут служить исследования Данкерли и Милса [72]. Авторы использовали значения активности, полученные путем измерения э. д. с. в жидких сплавах для уточнения линий равновесия на диаграммах состояния сплавов Bi-Sn, Bi-Pb и Sn-Zn.

Можно также рассмотреть обратную задачу. Линии равновесия (солидуса и ликвидуса) сравнительно легко определить экспериментально. Если известны также теплоты переходов Λ_1 и Λ_2 , можно получить данные об относительных интегральных молярных свободных энергиях $F^{M^{(l)}}$ и $F^{M^{(s)}}$. При практических расчетах следует пользоваться приближениями или ограничиваться такими областями диаграмм, для которых действительны принятые допущения.

2. Равновесия между жидкими и твердыми фазами

Ниже рассматриваются следующие особые случаи.

1. *Изменение температуры плавления сплавов при малых добавках других металлов.* Если жидкий сплав содержит большое количество растворителя 1 и малое количество растворенного вещества 2, то законы идеальных разбавленных растворов (см. гл. 1, п. 8) применимы к этому сплаву в той же форме, как и для водных растворов.

В частности сохраняют свою силу формулы для изменения температуры плавления раствора. Нужно, однако, отметить, что в металлических системах твердая фаза растворителя содержит, как правило, некоторые количества растворенного металла 2. Обозначим через ΔT изменение температуры равновесия между жидкой и твердой фазами по отношению к чистому растворителю 1, ΔH_f — теплоту плавления на грамм-атом; R — газовую постоянную; T — абсолютную температуру и $x_2^{(l)}$ и $x_2^{(s)}$ — молярные доли растворенного металла в жидкой и твердой фазе. Можно вывести следующее уравнение:

$$\Delta T = - \frac{RT^2}{\Delta H_f} (x_2^{(l)} - x_2^{(s)}) \quad \text{для } x_2^{(l)} \ll 1, \quad x_2^{(s)} \ll 1. \quad (\text{IV-3})$$

При экспериментальных исследованиях представляют наибольший интерес особые случаи, когда $x_2^{(l)} \gg x_2^{(s)}$. Совпадение экспериментальных данных с расчетами показывает, что закон Рауля для относительного убывания давления пара растворителя согласно (I-90) здесь соблюдается. Это означает, что давление пара раство-

ренного вещества также пропорционально его концентрации, атомы растворенного металла распределены в растворителе в основном беспорядочно, а тенденция к ассоциации атомов растворенного вещества в паре весьма мала.

2. *Равновесия между чистыми твердыми металлами и жидкими сплавами произвольного состава.* Здесь предполагается, что кристаллическая фаза компонента 1 является чистой из-за того, что растворимость в ней другого компонента близка к нулю. Пусть T_{m1} — температура плавления чистого компонента 1; ΔH_f — теплота плавления одного моля компонента 1 при температуре T_{m1} , а $C_{p1}^{(l)}$ и $C_{p2}^{(s)}$ — молярные теплоемкости чистого компонента 1 в жидком и твердом состоянии. При температуре равновесия T_e для данного состава $x_2^{(l)}$ жидкой фазы действительно уравнение

$$\begin{aligned} F_1^{M(l)}(x_2^{(l)}, T_e) &= RT_e \ln(1 - x_2^{(l)}) + RT_e \ln f_1^{(l)}(x_2^{(l)}, T_e) = \\ &= \frac{\Delta H_f}{T_{m1}}(T_e - T_{m1}) + T_e \int_{T_{m1}}^{T_e} \frac{dT}{T^2} \int_{T_{m1}}^T (C_{p1}^{(l)} - C_{p1}^{(s)}) dT. \end{aligned} \quad (IV-4)$$

Кривая ликвидуса T_{e1} как функция $x_2^{(l)}$ может быть легко определена экспериментально, так же как и ΔH_f и удельные теплоемкости металла 1. Тогда неизвестными в (IV-4) остаются лишь относительная парциальная молярная свободная энергия $F_1^{M(l)}$ вещества 1 и коэффициент активности $f_1^{(l)}$. Стандартным состоянием для этих величин является переохлажденная чистая жидкая фаза компонента 1, т. е. $F_1^{M(l)}(x_2^{(l)}=0, T_e)=0$ и $f_1^{(l)}(x_2^{(l)}=0, T_e)=1$. Однако необходимо отметить, что (IV-4) не дает $F_1^{M(l)}$ или $f_1^{(l)}$ в функции x_2 при постоянной температуре, поскольку разным равновесным температурам T_e отвечают разные составы. Коэффициент активности при постоянной температуре может быть получен, если также известна парциальная молярная теплота смешения [333]. Уравнение (IV-4) применялось без упрощающих приближений, в соответствии с современной теорией электролитов. Для металлических растворов можно ввести следующие приближения.

Можно исключить из рассмотрения температурную зависимость $RT \ln f_1^{(l)} = F_1^{E(l)}$, предполагая раствор регулярным. Тогда из (IV-4) следует

$$\begin{aligned} F_1^{E(l)} &= \frac{\Delta H_f}{T}(T_e - T_{m1}) + \\ &+ T_e \int_{T_{m1}}^{T_e} \frac{dT}{T^2} \int_{T_{m1}}^T (C_{p1}^{(l)} - C_{p1}^{(s)}) dT - RT_e \ln(1 - x_2^{(l)}). \end{aligned} \quad (IV-5)$$

Это приближение применено Чипменом [46]. В общем наличие температурной зависимости $F_1^{E(1)}$ не вызывает серьезных затруднений, так как область температур, имеющая практический интерес, сравнительно мала.

В качестве специального допущения можно пользоваться уравнениями, действительными для регулярных растворов, в частности (I-106) и (I-107), получая таким образом $H_1^{M(1)}$ вместо $F_1^{E(1)}$. Это приближение использовалось Шайлем [312]. Однако следует предпочесть более общее уравнение (IV-5).

Точность ограничивается следующими соображениями. Если $x_1^{(1)} \approx 1$, то $f_1^{(1)} \approx 1$ и соответствующие изменения $f_1^{(1)}$ с добавлением металла 2 сравнительно малы, как это можно видеть из интерполяционной формулы (II-53). Согласно последней формуле $\ln f_1$ пропорционален x_2^2 , если исключить члены, содержащие более высокие степени x_2 . Отклонения расплава от идеального поведения становятся заметными только при больших добавках металла 2. Однако кривая ликвидуса, если сосуществующей фазой является чистый металл 1, часто заканчивается при довольно малых концентрациях второго компонента, поскольку появляется новое равновесие с промежуточной фазой или кристаллическими модификациями металла 2.

Подробный анализ кривых ликвидуса для различных сплавов ртути был сделан Ван-Лааром [370, 371, 377] в связи с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса.

Чипмен [46] вычислил активности из диаграмм состояния систем Fe—Cu, Fe—FeS, Ag—Pb и Fe—Si. В последнем случае для кривой ликвидуса промежуточной фазы FeSi применялось уравнение (IV-8), которое приводится ниже.

Шайль [312] вычислил из диаграмм состояния интегральные молярные теплоты смешения для жидких фаз, игнорируя различие теплоемкостей жидкой и твердой фаз и предполагая растворы регулярными. Величины H^M , полученные таким способом, совпадают с другими данными лишь отчасти. Остается, однако, неясно, вызваны ли эти расхождения приближениями, введенными при анализе диаграмм состояния, или экспериментальными ошибками, в особенности в термодимических данных Каваками [157, 158].

3. *Равновесия жидких сплавов с твердыми растворами.* Применяя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, Ван-Лаар [374—376] сделал вычисления для систем Ag—Au, Cu—Ni, Au—Pt и аналогичных систем с широкой областью существования твердых растворов. Зельтц [340, 341] вычислил кривые солидуса и ликвидуса в системах Ag—Pt и Au—Pt в предположении, что как жидкая, так и твердая фазы являются идеальными растворами, в соответствии с определением в гл. I, п. 6. Как показывает расхождение

между экспериментальными и вычисленными кривыми, эти системы в действительности значительно отличаются от идеальных.

Считая уравнения (II-22) и (II-23) действительными как для твердой, так и для жидкой фаз и пользуясь различными параметрами Ω для этих фаз, Скетчард и Геймер [308] вычислили кривые равновесия для сплавов Ag—Pd и Au—Pt. Полученные значения Ω в (II-22) и (II-23), а также значения H^M ($x_2 = 0,5$) по (II-19) приводятся ниже

а) сплавы Ag—Pd:

$$\text{жидкая фаза: } \Omega = -384 \text{ кал, } H^M(x_2 = 0,5) = 96 \text{ кал,}$$

$$\text{твердая фаза: } \Omega = 242 \text{ кал, } H^M(x_2 = 0,5) = -60 \text{ кал;}$$

б) сплавы Au—Pt:

$$\text{жидкая фаза: } \Omega = -5280 \text{ кал, } H^M(x_2 = 0,5) = 1320 \text{ кал,}$$

$$\text{твердая фаза: } \Omega = -5320 \text{ кал, } H^M(x_2 = 0,5) = 1330 \text{ кал.}$$

Теплота смешения для твердой фазы в системе Au—Pt была также вычислена Борелиусом [34] и Викториним [413] из области несмешиваемости, обнаруженной при пониженных температурах (см. гл. IV, п. 3). Значительная асимметрия кривой, ограничивающей эту область, указывает на асимметрию функций F_1^M и F_2^M и, следовательно, на необходимость замены (II-22) и (II-23) асимметричными выражениями. Эмпирические формулы для H^M , H_{Au}^M и H_{Pt}^M даются ниже — см. (IV-11), (IV-13) и (IV-14). Примечательно, что значение H^M ($x_2 = 0,5$), полученное Скетчардом и Геймером ($=1330$ кал), лишь незначительно отличается от величины, получаемой из расчетов Борелиуса ($=1200$ кал). Однако между парциальными теплотами смешения, вычисленными согласно Борелиусу по (IV-13) и (IV-14), и результатами подсчета этих величин Скетчардом и Геймером по кривой плавления имеется довольно значительное расхождение. Хотя определение области несмешиваемости также связано с некоторыми неточностями, этот способ расчета, по-видимому, более надежен, в особенности в связи с тем, что асимметрия области несмешиваемости непосредственно указывает на асимметрию термодинамических функций.

Шайль [312] вычислил также H^M для жидких и твердых фаз в системах Cd—Zn, Au—Cu и Ag—Cu.

4. *Равновесия между промежуточной твердой фазой практически постоянного состава и жидкими сплавами вблизи максимума кривой ликвидуса.* Можно принять в первом приближении, что всякая кривая вблизи максимума является параболой, вершина

которой совпадает с максимумом. Для рассматриваемого случая получаем [333]

$$\begin{aligned} \Delta T &= - (x_2^{(l)} - x_2)^2 \frac{T}{2\Delta H_f} \left(\frac{\partial^2 F^M(l)}{[\partial x_2^{(l)}]^2} \right)_{x_2^{(l)} = x_2} = \\ &= - (x_2^{(l)} - x_2)^2 \frac{RT^2}{2\Delta H_f(1 - x_2)} \left(\frac{\partial \ln a_2^{(l)}}{\partial x_2^{(l)}} \right)_{x_2^{(l)} = x_2}. \quad (\text{IV-6}) \end{aligned}$$

Здесь ΔT означает отклонение температуры равновесия от максимума, T — абсолютную температуру, ΔH_f — теплоту плавления 1 атома промежуточной фазы, x_2 — молярную долю, отвечающую максимуму температуры плавления, $x_2^{(l)}$ — молярную долю в жидкой фазе, $F^M(l)$ — относительную интегральную молярную свободную энергию и $a_2^{(l)}$ — активность вещества 2 в жидкой фазе. Необходимые для расчета частные производные от $F^M(l)$ и $a_2^{(l)}$ должны быть взяты для точки $x_2^{(l)} = x_2$. Простое выражение $\Delta T = -\text{const} [x_2^{(l)} - x_2]^2$ отвечает параболе с вершиной в максимуме кривой ликвидуса.

В связи со сравнительной легкостью экспериментального определения кривой ликвидуса и величины ΔH_f уравнение (IV-6) может быть использовано для нахождения $\partial \ln a_2^{(l)} / \partial x_2^{(l)}$.

Пренебрегая температурной зависимостью теплоты плавления и относительных парциальных молярных свободных энергий, Гауффе и Вагнер [103] вывели следующие уравнения, позволяющие определить парциальные молярные свободные энергии в широком интервале концентраций:

$$\begin{aligned} F_1^M(l)(x_2) - F_1^M(l)(x_2) &= \frac{\Delta H_f}{T_m} \left[- \frac{x_2}{x_2^{(l)} - x_2} (T_m - T_e) - \right. \\ &\quad \left. - x_2^2 \int_{x_2}^{x_2} \frac{T_m - T_e}{(x_2^{(l)} - x_2)^2} dx_2 \right]; \quad (\text{IV-7}) \end{aligned}$$

$$F_2^M(l)(x_2) - F_2^M(l)(x_2) = \frac{\Delta H_f}{T_m} \left[\frac{1 - x_2}{x_2^{(l)} - x_2} (T_m - T_e) + \right.$$

$$+ (1 - x_2) \int_{x_2}^{x_2^{(1)}} \frac{T_m - T_e}{(x_2^{(1)} - x_2)^2} dx_2 \quad (IV-8)$$

Здесь T_m — температура максимума при $x_2^{(1)} = x_2$, а T_e — равновесные температуры для любых других составов жидкой фазы.

Кривая ликвидуса для фазы $AuIn_2$, определенная Кубашевским и Вайбке [201], при x_{In} в интервале от 0,55 до 0,78 близка к параболе. С помощью (IV-5) Гауффе и Вагнер [203] вычислили $\partial F_{In}^M / \partial x_{In} = 6500$ кал и $\partial F_{Au}^{(1)} / \partial x_{Au} = 13000$ кал для $x_{In} = 0,67$ и $T = 814^\circ C$.

Эти величины значительно превышают значения, вычисленные для идеальных растворов (2400 и 4800 кал соответственно), что указывает на большие отклонения от закона Рауля.

У других систем радиус кривизны в максимуме кривой ликвидуса промежуточных фаз весьма мал и имеющиеся данные не позволяют сделать количественные вычисления. Гауффе и Вагнер показали, что пробное применение (IV-7) и (IV-8) к системам $Ca - Bi$, $Mg - Bi$, $Mg - Sn$, $Al - La$, $Al - Pr$ и $La - Sn$ приводит к заключению, что кривые $(RT \ln f_2)$ в функции x_2 имеют отчетливый перегиб в точке, отвечающей составу промежуточной твердой фазы, стабильной при низких температурах (см. рис. 10).

Вычисление кривизны параболы кривой ликвидуса позволяет сделать дальнейшие выводы, в особенности для бинарных систем в органической химии. В этих системах термином промежуточная фаза может быть обозначено молекулярное соединение, состоящее из молекул компонентов 1 и 2. Тогда представляется также возможным допустить наличие частичных молекулярных связей в жидкой фазе и, если степень диссоциации сравнительно мала, провести статистический расчет, подобный применявшемуся для сплавов с упорядоченным распределением атомов (гл. III, п. 1 до п. 4). Таким образом установлено, что частная производная $\partial \ln a_2^{(1)} / \partial x_2^{(1)}$ определяется по степени диссоциации при концентрации x_2 .

Если известен параметр параболы, служащей приближением для кривой ликвидуса, можно также вычислить степень диссоциации таких молекулярных соединений в жидкости. Такие исследования можно найти у Стортенбекера [354], Ван-Лаара [372] и Кремана [179—183]. Для сплавов подобный расчет не пригоден, поскольку здесь, как было уже отмечено в гл. I, п. 1 и гл. II, п. 4, распределение электронов является более существенным фактором, чем упорядочение атомов.

3. Твердые и жидкие растворы с областью несмешиваемости

Если твердый раствор устойчив при высоких температурах без ограничения растворимости, зависимость относительно интегральной молярной свободной энергии от молярной доли x_2 должна изображаться кривой, направленной вогнутостью вверх.

При низких температурах может иметь место распад раствора, если в нижней части этой кривой имеется участок с вогнутостью вниз, позволяющий провести общую касательную. Расчет Гейтлера

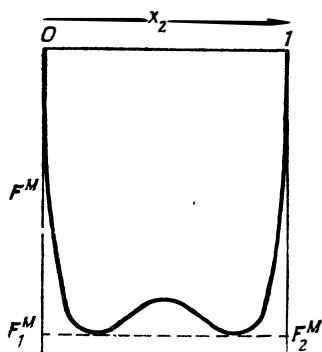


Рис. 20. Относительная интегральная молярная свободная энергия раствора с областью несмешиваемости согласно (IV-9)

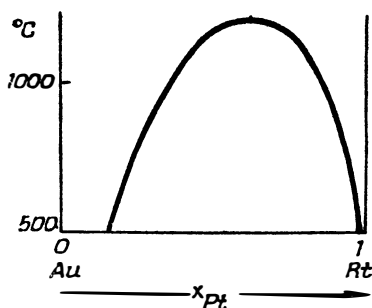


Рис. 21. Диаграмма состояния системы Au—Pt с областью несмешиваемости

и Герцфельда [104—112], проведенный на базе уравнений гл. II, п. 3, дает

$$F^M = H^M - TS^M = -x_1x_2\Omega + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (\text{IV-9})$$

Выражение $RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ является отрицательным, поскольку x_1 и x_2 всегда меньше единицы. Чем выше температура, тем большую роль играет этот член и тем больше приближается твердый раствор к идеальному. При низких температурах преобладает не зависящий от температуры член $x_1x_2\Omega$. Для положительных значений $-x_1x_2\Omega$ (т. е. при отрицательном Ω) при низких температурах появляется участок с вогнутостью вниз в области средних концентраций. Это позволяет провести общую касательную, что означает наличие области несмешиваемости. Две точки касательной при x_1' и x_2'' отвечают составам двух фаз, находящихся в равновесии. Эти фазы имеют, конечно, одинаковые величины F_1^M и F_2^M (равные отрезкам, отсекаемым на левой и правой

ординате диаграммы, приведенной на рис. 20). Значения F^M для стабильной гетерогенной системы вдоль общей касательной между x_1' и x_2'' меньше, чем значения F^M для гомогенного твердого раствора, который поэтому в указанном интервале концентраций неустойчив.

Согласно уравнению $H^M = -x_1 x_2 \Omega$, кривая F^M в функции x_2 симметрична относительно середины концентрационной оси, в связи с чем положение составов сосуществующих фаз в гетерогенной области также симметрично. Правильность этого положения подтверждена также на большом числе бинарных систем органических соединений, имеющих в жидком состоянии область несмешиваемости.

Однако в системах Au—Pt и Au—Ni область несмешиваемости асимметрична (рис. 21). Это требует введения более общего уравнения для F^M . Борелиус [34] применяет в качестве приближения выражение для TS^M согласно (IV-9), допуская существование регулярного раствора в том смысле, который принят Гильдебрандом (гл. I, п. 9). Кроме того, он выражает H^M степенным рядом в соответствии с приближением (II-78).

Тогда выражение для F^M принимает вид

$$F^M = A_1 x_1^4 x_2 + A_2 x_1^3 x_2^2 + A_3 x_1^2 x_2^3 + A_4 x_1 x_2^4 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (\text{IV-10})$$

Для вычисления коэффициентов A_1 , A_2 , A_3 и A_4 требуется четыре уравнения. Для системы Au—Pt Борелиус [34] использует равновесные концентрации при 1000 и 1400° К. Величины F_1^M и F_2^M для сосуществующих фаз при данной температуре должны быть равными. Тогда F_1^M и F_2^M могут быть найдены из (I-34) и (I-36) с помощью (IV-10). Это дает четыре уравнения, требуемые для вычисления A_1 , A_2 , A_3 и A_4 . Отсюда

$$H^M (\text{кал}) = 1900 x_1^4 x_2 + 15400 x_1^3 x_2^2 + 15400 x_1^2 x_2^3 + 5800 x_1 x_2^4. \quad (\text{IV-11})$$

Применяя (IV-10) и (IV-11), Борелиус вычислил составы сосуществующих фаз при других температурах. Вычисленные значения не дают систематических отклонений от экспериментальных.

Более позднее вычисление Викторина [413] дало несколько отличные коэффициенты: вместо (IV-11) была дана формула

$$H^M = 330 x_1^4 x_2 + 16040 x_1^3 x_2^2 + 13800 x_1^2 x_2^3 + 6580 x_1 x_2^4. \quad (\text{IV-12})$$

Это различие коэффициентов не оказывает существенного влияния на форму кривой H^M в зависимости от x_2 .

Из-за асимметрии области несмешиваемости H^M также не может быть симметричной относительно середины оси концентраций (рис. 22). Асимметрия становится особенно заметной на кривых для парциальных молярных теплот смешения H_1^M и H_2^M . Подстановка (IV-11) в (I-33) и (I-34) дает

$$H_1^M \text{ (кал)} = -7800 x_1^3 x_2 + 15400 x_1^2 x_2^3 + 13400 x_1 x_2^4 + 5800 x_2^5; \quad (\text{IV-13})$$

$$H_2^M \text{ (кал)} = 1900 x_1^5 + 25100 x_1^4 x_2 + 15400 x_1^3 x_2^2 + 7800 x_1^2 x_2^3. \quad (\text{IV-14})$$

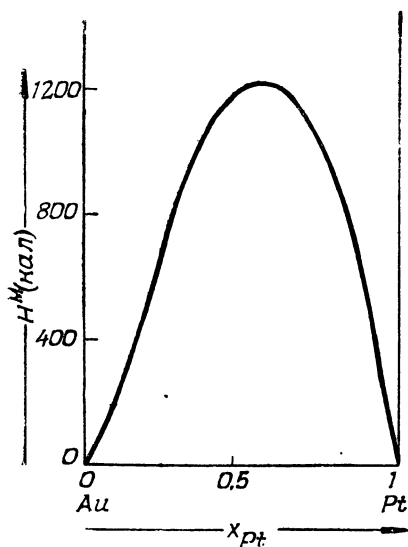


Рис. 22. Интегральная молярная теплота смешения H^M для системы Au—Pt (по Борелиусу [34])

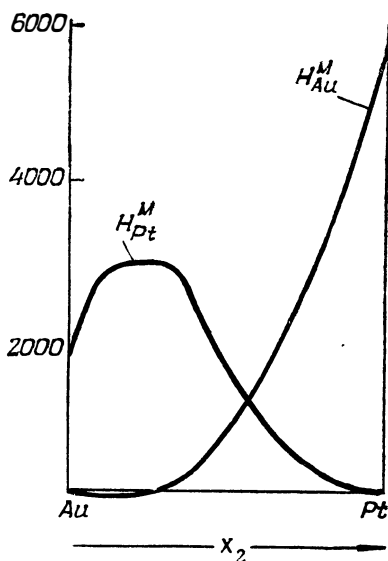


Рис. 23. Относительные парциальные молярные теплоты смешения H_{Au}^M и H_{Pt}^M (кал) для системы Au—Pt согласно (IV-13) и (IV-14)

Соответствующие графики приводятся на рис. 23. Поскольку область несмешиваемости смещена в сторону платины, значения H_1^M и H_2^M для сплавов, богатых золотом, неточны. В частности, ненадежными являются отрицательные значения H_1^M и сравнительно низкие значения H_2^M для $x_2 \approx 0$. Несмотря на эти неточности, можно различить две области:

1) от 0 до 40% (атомн.) Pt: значения H_1^M и H_2^M зависят от состава лишь в слабой степени, $H_{Au}^M \approx 0$, $H_{Pt}^M \approx 2500 \text{ кал/г-атом}$,

2) от 40 до 100% (атомн.) Pt: H_{Au}^M резко возрастает с ростом x_{Pt} , тогда как H_{Pt}^M резко уменьшается.

Возможно, что это деление всей системы на две части вызвано изменением концентрации электронов проводимости. Наиболее вероятно, что условия в этой системе подобны системе Au — Pd (гл. II, п. 2). Поскольку в чистом золоте имеется один электрон проводимости на атом, добавки к золоту Pd или Pt вызывают понижение электронной концентрации примерно до 0,5 электронов на атом, на что указывают магнитные измерения. При концентрации палладия или платины, превышающей 50% (атомн.), концентрация электронов проводимости остается постоянной.

Позже Шайль [312] вычислил аналогичным образом диаграмму состояния Au-Ni сплавов. Он определял также теплоты смешения из границ области несмешиваемости в жидких фазах систем Bi — Zn и Pb — Zn.

Лэмсден [244] предложил уравнение для относительной интегральной молярной свободной энергии жидких сплавов. Это уравнение было получено как из области несмешиваемости, так и из давления пара.

Согласно Вагнеру и Энгельгардту [394] и Чипмену [46], могут быть сделаны выводы о гетерогенных равновесиях в тройных системах с двумя жидкими фазами, таких как Ag — Pb — Zn, Ag — Al — Pb или Ag — Al — Fe. На этой основе Чипмен [46] определил активности для системы Ag — Al при 1000°. Однако общий теоретический анализ вопроса еще отсутствует.

Глава V

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ

1. Экспериментальные методы

Обзор методов определения величин H^M для сплавов был дан Вайбке и Кубашевским [404] и Кубашевским и Эвансом [192]. Ниже приводится лишь краткое изложение вопроса.

1. *Определение теплоты образования твердого сплава по разности между теплотой растворения сплава и теплотами растворения чистых металлов.* Сплав растворяется при комнатной или несколько повышенной температуре (например, при 90°C) в кислоте, бромной воде, растворе хлорного железа, ртути или другом реагенте. Выделяющееся при этом тепло измеряется в калориметре и приводится к одному грамм-атому сплава. Теплота, освобождающаяся при растворении x_1 грамм-атома чистого металла 1 и x_2 грамм-атома чистого металла 2, определяется путем отдельных экспериментов, с применением того же растворителя, что и для сплава. Затем теплоты растворения чистых металлов вычитаются из теплоты растворения сплава. Алгебраическая разность этих тепловых эффектов дает H^M , т. е. количество тепла, поглощающегося при образовании одного грамм-атома сплава из x_1 грамм-атомов металла 1 и x_2 грамм-атомов металла 2. Этот метод применялся Бергло [12], Тейлором [363], Русом [292] и фон Вартенбергом [400]. Широкие эксперименты были проведены Бильтцем и сотрудниками [16, 18—27]. Важным методическим усовершенствованием явилось введение так называемого высокотемпературного калориметра, позволяющего растворять сплавы при 90° , в случаях, когда скорость растворения при комнатной температуре слишком мала. Калориметрические определения должны проводиться с весьма высокой точностью, так как теплоты растворения часто бывают большими по сравнению с величиной H^M , представляющей таким образом малую разность больших величин.

2. *Определение теплоты образования твердого сплава методом заливки по Керберу и Эльсену [174].* Один из чистых твердых компонентов помещается в огнеупорный тигель (например, кремний в кварцевый тигель), который вносится в калориметр при комнатной температуре. Другой компонент расплавляется (например, железо при 1600°) и заливается в тигель, в результате чего образуется жидкий сплав. Твердая фаза, теплота образования которой

должна быть определена, получается при последующем охлаждении расплава в калориметре. Количество тепла, освобождающегося при реакции и последующем охлаждении до комнатной температуры, воспринимается калориметром и определяется по соответствующему повышению температуры. Теплота, освобождающаяся вторым компонентом (железом) при охлаждении, определяется отдельно в аналогичных условиях. Алгебраическая разность между этими двумя величинами, отнесенная к одному грамм-атому сплава, представляет теплоту его образования. Для получения точных результатов существенно, чтобы получаемый расплав был по возможности наиболее однороден. Поэтому компонент, представляющий большую часть сплава, выбирается в качестве жидкой составляющей, заливаемой на твердую. В случае необходимости жидкий компонент может быть перегрет. Иногда расплавляются оба компонента и заливаются последовательно в тигель калориметра. Предохранение от окисления достигается с помощью защитной атмосферы азота или аргона.

Поскольку теплота реакции и теплосодержание второго компонента часто являются величинами одного порядка, относительные погрешности двух величин, подлежащих вычитанию одна из другой, имеют меньшие значения, чем при первом методе, когда окончательная величина значительно меньше теплот растворения чистых компонентов и сплава. Перенос расплавленного компонента из печи в калориметр сопровождается некоторой потерей тепла; в связи с этим наблюдаемое повышение температуры калориметра не позволяет получить точное значение теплосодержания первого компонента. Однако эта ошибка может быть исключена по разности между опытами, проведенными со вторым компонентом и без него, при условии, что эти опыты производятся в полностью идентичных условиях.

При заливке с последующим быстрым охлаждением могут возникнуть метастабильные состояния твердой фазы. При необходимости конечное состояние сплава может быть исследовано микроскопическим, электрическим, магнитным или рентгеноструктурным методами, что позволяет отнести теплоту образования к определенному состоянию сплава.

Этот метод был предназначен не для прецизионных измерений, а скорее для обзорных исследований большого числа систем. Достоинством метода является его простота; однако для каждого опыта требуются сравнительно большие количества металла (50—100 г). Пользуясь этим методом, Кербер, Эльсен и сотрудники исследовали технически важные сплавы железа [165, 174, 175, 177, 273, 275, 276]. Фон Самсон-Гиммельстерна [303] и Зейт и Кубашевский [337] применили этот метод к цветным сплавам.

3. Определение теплоты образования жидких сплавов по изменению температуры при смешении. Магнус и Мангеймер [246]

получили теплоты образования жидких сплавов, имеющих невысокую температуру плавления (Sn, Bi, Cd, Zn), путем определения повышения температуры при смешении чистых расплавленных металлов. Теплоемкость сплава определяется по уменьшению температуры при передаче тепла твердому телу с известной теплоемкостью. Каваками [157, 158] независимо разработал метод, по существу аналогичный предыдущему; однако он ввел дополнительные усовершенствования, позволяющие исследовать металлы с высокой температурой плавления (до 1200°C) и, особенно, с большими теплотами смешения.

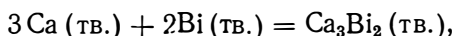
4. *Определение теплоты образования жидкого сплава по теплоте образования твердого сплава и разности между теплотами охлаждения сплава и чистых металлов.* Согласно Магнусу и Мангеймеру [246] и Керберу и Эльсену [174], жидкий сплав данного состава, с данной температурой T'' вносится в калориметр при комнатной температуре T' . Количество освобождающегося при этом тепла, отнесенное к одному грамм-атому сплава, дает разницу теплосодержаний $H_m(T'') - H_m(T')$ между температурами T'' и T' . Тот же метод применяется и для определения разности теплосодержаний между температурами T'' и T' для чистых металлов, $H_{m(1)}(T'') - H_{m(1)}(T')$ для металла 1 и $H_{m(2)}(T'') - H_{m(2)}(T')$ для металла 2. Теплота образования твердого сплава при комнатной температуре, например $\Delta H(T')$, предполагается известной на основании измерений методами, описанными выше. Чтобы найти теплоту образования $H^M(T'')$ жидкого сплава при температуре T'' , следует воспользоваться законом Кирхгоффа для температурной зависимости теплоты реакций

$$H^M(T'') - H^M(T') = [H_m(T'') - H_m(T')]_{\text{сплав}} - x_1 [H_{m(1)}(T'') - H_{m(1)}(T')] - x_2 [H_{m(2)}(T'') - H_{m(2)}(T')]. \quad (V-1)$$

Если твердый сплав состоит из гетерогенной смеси практически чистых металлов, его теплота образования при комнатной температуре $H^M(T')$ равна нулю, что дает упрощение метода. Когда твердый сплав содержит промежуточную фазу, разница между теплотой плавления промежуточной фазы и теплотой плавления чистых металлов приблизительно равна разности $H^M(T'') - H^M(T')$. Вместо прямых измерений теплота плавления может быть вычислена приблизительно из температуры плавления с помощью правила, установленного Кубашевским и Вайбке [200]. Позже Кубашевский [189] измерял теплоты плавления сплавов Cd-Sb, Cu-Cd и Bi-Tl и использовал эти данные для подсчета теплоты смешения в жидком состоянии для указанных сплавов. Эти значения удовлетворительно согласуются с данными, полученными при помощи других методов.

5. *Определение теплоты растворения в жидких сплавах.* Чипмен и Грант [51] определили теплоту растворения кремния в жидком железе, наблюдая повышение температуры при добавке кремния к жидкому железу в индукционной печи. Поскольку добавляемый кремний должен был нагреться от комнатной температуры до температуры печи, было необходимо учесть теплосодержание кремния между этими температурами. Количество железа при этих опытах было достаточно велико (45 кг) и отношение поверхности к массе было благоприятным. В результате теплообмен между жидким сплавом и окружающими телами был небольшим, несмотря на отсутствие каких-либо специальных мер.

6. *Определение теплоты образования твердого сплава путем прямого измерения теплоты реакции.* Кубашевский и Вальтер [198, 199] показали, что теплота образования твердого сплава может также быть получена непосредственно из повышения температуры, вызванного самой реакцией. Авторы помещали прессовки из чистых порошковых металлов в калориметр, предварительно подогретый до требуемой температуры. Как правило, подогрев ведется до температуры, несколько превышающей эвтектическую, с целью обеспечить достаточно высокую скорость реакции. Тогда реакция, например



протекает весьма быстро благодаря присутствию жидкой фазы как промежуточного продукта реакции. Калориметр работал адиабатически с целью исключить необходимость поправок на теплообмен. Наблюдавшийся калориметрический эффект требовал корректирования на разность теплосодержаний чистых металлов между измеряемой температурой и комнатной. В результате получалась теплота реакции при температуре калориметра. О дальнейших усовершенствованиях этого метода сообщалось в работах Кубашевского [190, 202, 197] и Вайбке и Шрага [408].

7. *Определение парциальных теплот смешения и теплоты образования из температурного коэффициента давления пара и измерений э. д. с.* Теоретические основы даются в гл. I, п. 9 и 10. Количественные данные представлены ниже (табл. 4 и 6).

2. Экспериментальные данные

В табл. 3 приводятся наиболее важные результаты измерений интегральной молярной теплоты смешения H^M для жидких сплавов.

Диаграмма зависимости H^M от молярной доли x_2 часто имеет вид приблизительно симметричной параболы с максимумом или минимумом при $x_2 = 0,5$ (см. рис. 9). Максимальные и минимальные значения $H_{\text{макс}}^M$ и $H_{\text{мин}}^M$ приводятся в табл. 3 вместе с соответ-

Таблица 3

Теплоты образования жидких сплавов по калориметрическим определениям

| Система | °С | H^M или $H_{\text{мин}}$ ккал/г-атом | | Источник | Система | °С | H^M или $H_{\text{мин}}$ ккал/г-атом | | Источник |
|---------|------|--|--|----------|---------|------|--|--|----------|
| | | $x_{2\text{макс}}$ или $x_{2\text{мин}}$ | $x_{2\text{макс}}$ или $x_{2\text{мин}}$ | | | | $x_{2\text{макс}}$ или $x_{2\text{мин}}$ | $x_{2\text{макс}}$ или $x_{2\text{мин}}$ | |
| Ag—Al | 1050 | -1,0 | 0,30 | 158 | Cd—Sb | 800 | -0,8 | 0,55 | 158 |
| Ag—Au | 1200 | ±0 | — | 158 | Cd—Sn | 350 | +0,4 | 0,52 | 157 |
| Ag—Bi | 1050 | +1,1 | 0,44 | 158 | Cd—Sn | — | +0,5 | — | 246 |
| Ag—Cu | 1200 | +1,0 | 0,50 | 158 | Cd—Zn | 450 | +0,5 | 0,50 | 157 |
| Ag—Mg | 1050 | -3,0 | 0,50 | 158 | Co—Si | 1600 | -11,0 | 0,45 | 275 |
| Ag—Pb | 1050 | +1,7 | 0,40 | 158 | Co—Sn | 1500 | -0,7 | 0,3 | 175 |
| Ag—Sb | 1050 | -1,1 | 0,35 | 158 | Cu—Pb | 1200 | +1,9 | 0,46 | 158 |
| Ag—Sn | 1050 | -1,1 | 0,35 | 158 | Cu—Sb | 1200 | -0,9 | 0,40 | 158 |
| Al—Cu | 1200 | -5,0 | 0,62 | 158 | Cu—Sn | 1200 | -1,1 | 0,30 | 158 |
| Al—Cu | 1150 | -4,5 | 0,67 | 275 | Fe—Si | 1600 | -9,0 | 0,50 | 174, 51 |
| Al—Mg | 800 | -1,0 | 0,50 | 158 | Hg—Sn | 250 | +0,22 | 0,40 | 157 |
| Al—Sn | 800 | +1,6 | 0,40 | 158 | K—Na | 110 | +0,05 | 0,50 | 157 |
| Al—Zn | 800 | +1,2 | 0,50 | 158 | Mg—Pb | 800 | -2,4 | 0,38 | 158 |
| Au—Cu | 1200 | ±0 | — | 158 | Mg—Pb | 860 | -2,4 | 0,33 | 337 |
| Bi—Cd | 350 | -0,01 | 0,50 | 157 | Mg—Sn | 800 | -3,4 | 0,38 | 158 |
| Bi—Cu | 1200 | +1,4 | 0,54 | 158 | Mg—Zn | 800 | -1,5 | 0,60 | 158 |
| Bi—Mg | 800 | -3,0 | 0,60 | 158 | Ni—Si | 1600 | -14,0 | 0,40 | 276 |
| Bi—Mg | 860 | -5,4 | 0,60 | 337 | Ni—Sn | 1500 | -4,6 | 0,40 | 175 |
| Bi—Pb | 350 | -0,5 | 0,40 | 157 | Pb—Sb | 800 | +0,1 | 0,44 | 158 |
| Bi—Pb | 500 | -1,0 | 0,50 | 303 | Pb—Sn | 350 | +0,3 | 0,46 | 157 |
| Bi—Sb | 800 | +0,3 | 0,48 | 158 | Pb—Sn | 500 | +0,25 | 0,50 | 303 |
| Bi—Sn | 350 | -0,2 | 0,40 | 157 | Pb—Sn | — | +0,3 | — | 246 |
| Bi—Sn | 350 | -0,5 | 0,50 | 303 | Pb—Sn | — | +0,1 | — | 246 |
| Bi—Sn | 350 | -0,2 | — | 246 | Sb—Sn | 800 | -0,1 | 0,36 | 158 |
| Cd—Mg | 700 | -2,0 | 0,55 | 157 | Sb—Zn | 700 | -0,65 | 0,55 | 157 |
| Cd—Pb | 350 | +0,6 | 0,40 | 157 | Sb—Zn | 713 | -0,6 | 0,6 | 275 |
| Cd—Pb | 500 | +0,5 | 0,50 | 303 | Sn—Zn | 450 | +0,9 | 0,50 | 157 |
| Cd—Pb | 500 | +0,6 | — | 246 | Sn—Zn | — | +0,8 | — | 246 |

ствующими молярными долями $x_{2\text{макс}}$ и $x_{2\text{мин}}$. В некоторых случаях молярная доля, отвечающая вершине параболы, оказывается заметно смещенной относительно середины концентрационной оси (рис. 24). Значения H^M , полученные из измерений Магнуса и Мангеймера [246], даются для $x_2 = 0,5$, поскольку отсутствуют экспериментальные данные для определения максимальных и минимальных значений. Дополнительные данные для системы Cd—Cu, Cu—Sb и Bi—Tl (для некоторых составов) были опубликованы Кубашевским [189].

Согласно (I-29), интегральная теплота смешения может быть также получена из парциальных молярных теплот смешения,

которые в свою очередь могут быть вычислены из температурных коэффициентов электродвижущей силы в соответствии с (I-102). Полученные таким методом значения достаточно близки к калориметрическим величинам, приведенным для $x_2 = 0,5$ в табл. 4,

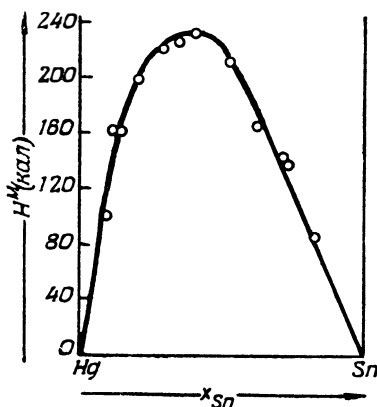


Рис. 24. Теплота смешения H^M для жидкой фазы в системе Hg—Sn при 250° (по Каваками [157])

хотя температурные коэффициенты э. д. с. были определены для температур только 100 или 200°C , а парциальная молярная теплота смешения более благородного компонента вычислялась косвенным путем, по уравнению Гиббса—Дюгема (I-22). Однако одно из калориметрических значений для системы Pb—Bi ($H^M = -1,0$ ккал) определено, по-видимому, со значительной погрешностью, поскольку другой результат калориметрического определения ($H^M = -0,4$ ккал) приблизительно совпадает с величиной, полученной из температурного коэффициента э. д. с. ($H^M = -0,28$ ккал).

Таблица 4

Теплоты образования жидких сплавов по калориметрическим определениям и по вычислениям из температурных коэффициентов э. д. с.

| Система | Калориметрически | | | По электродвижущей силе | | |
|---------|------------------|---|----------|-------------------------|--|----------|
| | $^\circ\text{C}$ | H^M для $x_2 = 0,5$ ккал/г-атом | источник | $^\circ\text{C}$ | $H^M = x_1 H_1^M + x_2 H_2^M$ ккал/г-атом | источник |
| Bi—Cd | 350 | -0,1 | 157 | 431—535 | $\sim \pm 0$ | 364 |
| Bi—Pb | 350 или 500 | -0,4 до -1,0 | 157, 303 | 400—460 | -0,28 | 354 |
| Cd—Pb | 350 или 500 | +0,5 до 0,6 | 246, 303 | 432—572 | +0,58 | 364 |
| Cd—Sn | 350 | +0,4 до 0,5 | 157, 246 | 431—585 | +0,42 | 364 |
| Cd—Zn | 450 | +0,5 | 157 | 435—540 | +0,52 | 364 |
| Pb—Ti | — | — | — | 438—563 | $\sim \pm 0$ | 124 |
| Sn—Ti | — | — | — | 352—478 | +0,4 до 0,6 | 124 |
| Sn—Zn | 450 | +0,8 до 0,9 | 157, 246 | 431—570 | +0,82 | 364 |

Данные для амальгам [203] при комнатной температуре не включены в табл. 3, так как область существования жидкой фазы сравнительно мала.

Жидкие сплавы с областью несмешиваемости (Bi-Zn и Pb-Zn) исследовались Каваками [157]. Величина H^M для таких систем была найдена положительной в соответствии с теоретическими выводами в гл. IV, п. 3. В гетерогенной области H^M есть линейная функция от соответствующих величин для сосуществующих фаз, как это было показано на рис. 3. Каваками [157] исследовал также системы Hg—K и Hg—Na при 110° . Для этих сплавов были найдены большие отрицательные значения для ΔH .

Для твердых сплавов со сравнительно узкими областями гомогенности промежуточных фаз и первичных растворов характеристическими точками на диаграммах зависимости H^M от x_2 являются теплоты образования промежуточных фаз, так как в гетерогенных областях H^M находится в линейной зависимости от молярной доли. В этих случаях полная диаграмма для H^M в функции x_2 определяется из теплот образования промежуточных фаз. Величины, определенные калориметрически, собраны в табл. 5. Эти величины, как правило, относятся к температуре 25° , за исключением данных Кубашевского и сотрудников [189, 190, 197—199, 202], полученных с помощью высокотемпературного калориметра. Температурная зависимость в большинстве случаев несущественна.

Полные диаграммы для H^M в зависимости от x_2 могут быть найдены в статьях Кербера, Эльсена и сотрудников [165, 174, 175, 177, 273, 275, 276], Зейта и Кубашевского [337] и фон Самсон-Гиммельштейна [303].

В табл. 6 приводятся данные, полученные из температурных коэффициентов э. д. с. и из измерений парциального давления. Большинство этих величин вычислено Вайбке [402] по данным Эландера [265, 266, 268—272] и сообщено Бильтцем.

Для большинства промежуточных фаз теплота образования отрицательна. Как было указано в гл. I, п. 10, изменение свободной энергии F^M при образовании стабильной промежуточной фазы должно быть отрицательным на основании общих условий термодинамического равновесия. Из-за тесной связи между F^M и H^M следует ожидать, что H^M будет также всегда отрицательным. Хотя это правило обычно соблюдается, имеются иногда исключения, например в системе Au—Hg (см. табл. 6).

На диаграмме зависимости H^M от x_2 для твердых сплавов с двумя и более промежуточными фазами соответствующие точки часто представляют углы ломаной линии с выпуклостью вниз (рис. 25.) Это правило вытекает из теоретического закона для диаграмм, связывающих F^M и x_2 (гл. I, п. 10). В некоторых случаях точки, отвечающие отдельным фазам, не выделяются, но попадают на линии, соединяющие соседние фазы (см. NaSb на рис. 26). Эти случаи

Теплоты образования твердых сплавов по калориметрическим данным

| Формула | ккал/г-атэм | Источник | Формула | ккал/г-атом | Источник |
|---------------------------------|-------------|----------|---------------------------------|-------------|----------|
| AgZn | -1,6 | 303 | Ca ₃ Sb ₂ | -32 | 199 |
| Ag ₂ Zn ₃ | -1,9 | 303 | CaSi | -18 | 197 |
| Al ₃ Ca | -12,8 | 26, 198 | Ca ₂ Si | -16,5 | 197 |
| Al ₄ Ce | -7,8 | 24 | CaSi ₂ | -12 | 197 |
| AlCe ₃ | -5,5 | 24 | Ca ₂ Sn | -25 | 197 |
| Al ₄ Co | -7,7 | 275 | CaSn | -19 | 197 |
| Al ₅ Co ₂ | -12,3 | 27 | CaSn ₃ | -13 | 23, 197 |
| Al ₅ Co ₂ | -10,0 | 275 | CaTl | -17,5 | 199 |
| AlCo | -16,0 | 27 | Ca ₄ Sn | -6,4 | 26 |
| AlCo | -13,2 | 275 | Ca ₂ Zn ₃ | -8,0 | 26 |
| Al ₂ Cu | -3,2 | 275 | CaZn ₄ | -5,9 | 26 |
| AlCu | -4,75 | 275 | CaZn ₁₀ | -4,4 | 26 |
| Al ₂ Cu ₃ | -5,1 | 275 | Cd ₃ Cu ₂ | -0,6 | 20, 27 |
| AlCu ₂ | -5,35 | 275 | CdMg | -4,6 | 21 |
| AlCu ₃ | -4,1 | 275 | Cd ₆ Na | -1,8 | 337 |
| AlFe ₃ | -6,7 | 275 | Cd ₅ Na | -2,1 | 20 |
| Al ₅ Fe ₂ | -6,6 | 275 | Cd ₂ Na | -2,8 | 20 |
| Al ₂ Fe | -6,5 | 275 | Cd ₂ Na | -2,7 | 337 |
| AlFe | -6,1 | 275 | Cd ₃ Sb ₂ | -0,8 | 20 |
| Al ₄ La | -8,4 | 42 | CdSb | -1,5 | 20 |
| Al ₂ La | -12,0 | 42 | CeMg | -6,5 | 24 |
| Al ₃ Mg ₄ | -7,0 | 21 | CeMg ₃ | -4,3 | 24 |
| Al ₃ Ni | -9,5 | 275 | CoSb | -5,0 | 175 |
| Al ₂ Ni | -12,6 | 275 | CoSb ₂ | -4,4 | 175 |
| AlNi | -17,0 | 275 | Co ₂ Si | -9,2 | 175 |
| AlNi ₃ | -9,4 | 275 | CoSi | -12,0 | 175 |
| Al ₄ Pr | -10,4 | 43 | CoSi ₂ | -8,2 | 275 |
| AuSb ₂ | -1,2 | 25 | CoSi ₃ | -6,4 | 275 |
| AuSn | -4,1 | 25 | Co ₂ Sn | -4,05 | 175 |
| AuSn ₂ | -1,8 | 25 | CoSn | -7,1 | 175 |
| Au ₃ Zn | -6,0 | 25 | Cu ₃ Sb | -0,6 | 20 |
| AuZn | -5,5 | 25 | Cu ₃ Sn | -2,0 | 27 |
| AuZn ₃ | -5,6 | 25 | Cu ₃ Sn | -1,9 | 175 |
| Ba ₂ Bi ₃ | -32 | 197 | CuZn | -2,4 | 303 |
| Ba ₂ Pb | -23 | 197 | CuZn | -2,6 | 175 |
| BaPb | -18 | 197 | CuZn | -2,6 | 401 |
| BaPb ₃ | -10,5 | 197 | Cu ₂ Zn ₃ | -3,2 | 27 |
| Ba ₂ Sb | -35 | 197 | Cu ₂ Zn ₃ | -3,0 | 303 |
| Ba ₂ Sn | -30 | 197 | Cu ₂ Zn ₃ | -2,9 | 175 |
| BaSn ₃ | -11 | 197 | FeSb | -1,2 | 175 |
| Bi ₂ Ca ₃ | -22,4 | 199 | FeSb ₂ | -1,2 | 175 |
| BiLi ₃ | -13,8 | 337 | FeSi | -9,7 | 174 |
| Bi ₂ Mg ₃ | -7,2 | 337, 198 | Hg ₄ Na | -4,5 | 23 |
| BiNa ₃ | -11,4 | 337 | Hg ₄ Na | -3,9 | 196 |
| CaCd ₃ | -7,5 | 26 | Hg ₂ Na | -6,2 | 23 |
| CaPb | -12,5 | 199 | Hg ₂ Na | -6,0 | 196 |

Продолжение табл. 5

| Формула | ккал/г-атом | Источник | Формула | ккал/г-атом | Источник |
|---------------------------------|-------------|----------|---------------------------------|-------------|----------|
| Hg ₃ Na ₇ | -5,6 | 23 | Na ₄ Sn | -6,8 | 23 |
| HgNa | -5,6 | 23 | Na ₂ Sn | -7,0 | 23 |
| Hg ₂ Na ₃ | -4,1 | 23 | Na ₇ Sn | -4,8 | 196 |
| Hg ₂ Na ₃ | -4,5 | 196 | Na ₄ Sn ₃ | -8,0 | 23 |
| HgNa ₃ | -2,3 | 23 | NaSn | -8,0 | 23 |
| HgNa ₃ | -2,9 | 196 | NaSn | -6,0 | 196 |
| LaMg | -2,9 | 42 | NaSn ₂ | -6,7 | 23 |
| LaMg ₃ | -3,2 | 42 | Na ₂ Te | -28,1 | 178 |
| Li ₇ Pb ₂ | -8,4 | 337 | Na ₂ Te | -20 | 190 |
| LiPb | -7,3 | 337 | NaTe | -25,5 | 178 |
| Li ₄ Sn | -9,4 | 196 | NaTe | -15 | 190 |
| Li ₇ Sn ₂ | -9,6 | 196 | NaTe ₃ | -7,5 | 190 |
| LiSn | -8,4 | 196 | NaTl | -4,5 | 190 |
| Mg ₂ Pb | -4,2 | 337 | Ni ₄ Sb | -3,65 | 175 |
| Mg ₃ Pr | -2,8 | 43 | Ni ₃ Sb ₂ | -5,2 | 175 |
| MgPr | -4,1 | 43 | NiSb | -7,9 | 175 |
| Mg ₃ Sb ₂ | -13,6 | 199 | NiSb ₂ | -5,9 | 175 |
| Mg ₂ Si | -6,2 | 197 | Ni ₃ Si | -8,5 | 276 |
| Mg ₂ Sn | -5,7 | 199 | Ni ₃ Si ₂ | -10,8 | 276 |
| MgTe | -25 | 202 | Ni ₂ Si ₃ | -8,3 | 276 |
| MgZn ₂ | -4,2 | 21 | Ni ₃ Zn | -5,7 | 276 |
| Li ₃ Sb ₂ | -8,7 | 196 | Ni ₃ Sn ₂ | -7,5 | 276 |
| Na ₄ Pb | -4,0 | 337 | NiSn | -7,5 | 276 |
| Na ₄ Pb ₂ | -5,0 | 337 | SbZn | -1,8 | 275 |
| NaPb | -5,8 | 337 | SbZn ₃ | -1,5 | 275 |
| Na ₃ Sb | -11,8 | 196 | TeZn | -14,7 | 190 |

Таблица 6

Теплоты образования твердых сплавов, вычисленные по температурным коэффициентам э. д. с. или парциальным давлениям по Бильтцу [19]

| Сплав | x ₁ | ккал/г-атом | Сплав | x ₂ | ккал/г-атом |
|-----------------|----------------|-------------|-----------------------------|----------------|-------------|
| Ag—Cd (α-фаза) | 0,44 | -1,21 | Au—Hg (=Au ₄ Hg) | 0,2 | +0,2 |
| Ag—Cd (β'-фаза) | 0,50 | -1,31 | Bi—Tl (ε-фаза) | 0,32 | -0,43 |
| Ag—Cd (β-фаза) | 0,535 | -1,37 | Bi—Tl (ε-фаза) | 0,48 | -0,66 |
| Ag—Cd (γ-фаза) | 0,575 | -1,40 | Bi—Tl (γ-фаза) | 0,63 | -0,57 |
| Ag—Cd (γ-фаза) | 0,62 | -1,46 | Bi—Tl (γ-фаза) | 0,80 | -0,79 |
| Ag—Cd (ε-фаза) | 0,63 | -1,40 | Cd—Sb (=CdSb) | 0,60 | -1,86 |
| Ag—Cd (ε-фаза) | 0,80 | -1,14 | Cd—Sb (=CdSb) | 0,60 | -1,74 |
| Au—Cd (α-фаза) | 0,34 | -2,55 | Ce—Hg (=CeHg ₄) | 0,80 | -4,6 |
| Au—Cd (β'-фаза) | 0,53 | -3,9 | Cd—Te (=CdTe) | 0,50 | -12,3 |
| Au—Cd (γ'-фаза) | 0,63 | -3,75 | Pb—Te (=PbTe) | 0,50 | -8,4 |
| Au—Cd (ε-фаза) | 0,70 | -3,21 | Sn—Te (=SnTe) | 0,50 | -7,3 |
| Au—Cd (ε'-фаза) | 0,76 | -3,2 | Zn—Te (=ZnTe) | 0,50 | -14,1 |

следует относить к особенности метода заливки, при котором фазы с малой скоростью кристаллизации не образуются из-за слишком быстрого охлаждения.

Такие явления особенно часты, если фаза образуется не непосредственно путем первичной кристаллизации из жидкости, а при помощи перитектического превращения.

Иногда на диаграммах ΔH_2 в функции x_2 наблюдаются углы, вершины которых направлены вверх (рис. 27). Такие углы строго запрещены для диаграмм F^M в функции x_2 . Однако для диаграмм H^M в зависимости от x_2 они не противоречат теории, так как значения F^M и H^M совпадают лишь приблизительно.

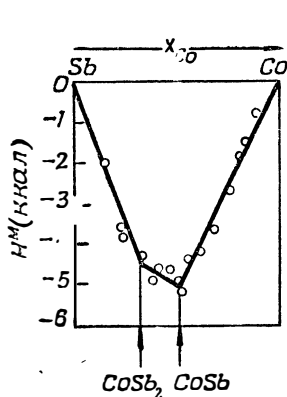


Рис. 25. Теплота образования твердых сплавов в системе Co—Sb (по Керберу и Эльсену [175])

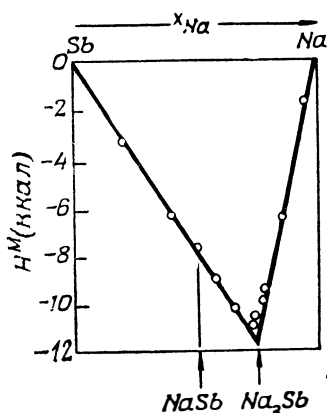


Рис. 26. Теплота образования твердых сплавов в системе Na—Sb (по Кубашевскому и Зейту [196])

Теплоты образования сплавов в жидком и твердом состояниях связаны друг с другом. Если в твердом состоянии нет промежуточных фаз, а взаимная растворимость чистых металлов невелика (т. е. если твердый сплав представляет собой гетерогенную смесь почти чистых металлов), то теплота образования твердого сплава, очевидно, равна нулю. В этих случаях H^M для жидкой фазы обычно или положительна или слабо отрицательна.

Напротив, если имеют место промежуточные фазы с отрицательными величинами H^M , теплота образования жидкой фазы в общем также отрицательна. В частности, Каваками [157, 158] подтвердил это правило широкой серией экспериментов. Обширный обзор вопроса был дан Зауервальдом [306]. Кроме того, характер диаграммы H^M в зависимости от x_2 является сходным для жидкой и твердой фазы. На этой диаграмме параболаобразная кривая

для жидких сплавов соответствует ломаной линии для твердых, а при больших абсолютных значениях теплоты образования на диаграммах для жидкого и твердого состояния ограничиваются примерно одинаковые площади. Это правило отвечает гипотезе, по которой энтальпия определяется в основном электронными состояниями жидкой и твердой фаз, а эффекты упорядочения могут не учитываться (гл. I, п. 1).

Как уже было указано в гл. I, п. 1 и гл. II, п. 4, распределение электронов в промежуточной фазе близко к распределению в полярном соединении, как, например, $(Mg^{++})_2 Pb^{4-}$. Примечательно, что максимум теплоты образования жидких сплавов Mg-Pb достигается при атомном отношении Mg : Pb = 2 : 1. Аналогичные соотношения обнаружены в системе Bi-Mg, в которой максимум теплоты образования отвечает отношению Mg : Bi = 3 : 2.

Отсюда становится понятным тот факт, что теплоты образования твердых растворов с неупорядоченным распределением атомов могут иногда иметь абсолютные величины, сравнимые с таковыми для упорядоченных твердых растворов. Кербер и Эльсен [174] подчеркивают это обстоятельство в связи с результатами своих измерений для системы Fe-Si.

Например, при образовании промежуточной фазы FeSi из одного грамм-атома Fe и одного грамм-атома Si выделяется 19 ккал; то же количество тепла выделяется, когда один грамм-атом Si вводится в большое количество Fe, служащее растворителем, причем образуется твердый раствор замещения.

Соотношения между теплотами образования промежуточных фаз и другими свойствами чистых компонентов затрагивались Бильтцем [18, 19]. Было сформулировано следующее правило: в сплавах, имеющих общую составляющую, абсолютные величины теплот образования промежуточных фаз возрастают с увеличением «разницы благородности» компонентов. За меру «благородности» можно принимать положение металла в ряде напряжений для водных растворов. Отсюда «разница благородности» характеризуется разностями стандартных электродных потенциалов компонентов. Характерные примеры собраны в табл. 7.

Дальнейшие подтверждения можно найти у Бильтца [19].

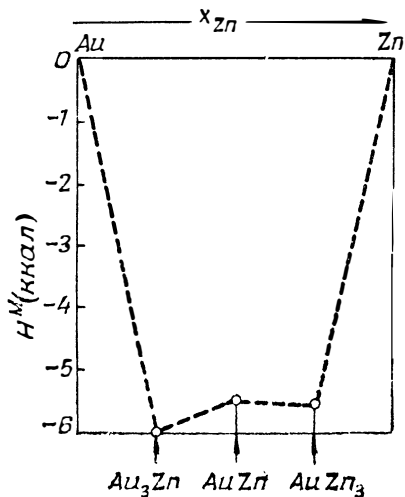


Рис. 27. Теплота образования твердых сплавов в системе Au-Zn (по Бильтцу, Рольфсу и фон Фогелю [25])

Таблица 7

Теплоты образования промежуточных фаз и разность стандартных электродных потенциалов компонентов по Бильтцу [19]

| Формула промежуточной фазы | $-H^M$ ккал/г атом | Разность стандартных электродных потенциалов в вольтах (абс. значения) | Формула промежуточной фазы | $-H^M$ ккал/г атом | Разность стандартных электродных потенциалов в вольтах (абс. значения) |
|---------------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|--|
| AuZn | 5,5 | 2,3 | SnNa | 8,0 | 2,7 |
| AuCd | 3,9 | 1,9 | SnAu | 4,1 | 1,5 |
| ZnAu | 5,5 | 2,3 | SnCo | 3,6 | 0,25 |
| ZnAg | 1,6 | 1,6 | SnNi | 7,5 (!) | 0,25 |
| ZnCu | 2,5 (!) | 1,2 | NaHg ₂ | 5,9 | 3,5 |
| Ag ₂ Zn ₃ | 1,9 | 1,6 | NaSn ₂ | 6,7 (!) | 2,7 |
| Ag ₂ Cd ₃ | 1,4 | 1,2 | NaCd ₂ | 2,8 | 2,3 |

Указанное правило соблюдается лучше всего у сплавов металлов одной подгруппы периодической системы и особенно у промежуточных фаз, имеющих одинаковое кристаллическое строение, например AuCd и AuZn. Однако правило во многих случаях соблюдается и без этих ограничений, например для SnNa, SnAu, SnCo. Бильтц [19] отмечает также очевидные исключения из этого правила, обозначенные в табл. 7 восклицательными знаками после величин H^M .

Связь между величиной теплоты образования сплавов и свойствами составляющих их металлов рассматривалась также Кубашевским [19] и Вайбке и Кубашевским [404] главным образом с точки зрения электронной интерпретации энергии связи.

Экспериментальные данные для тройных систем приводились фон Самсон-Гиммельстерна [303] (Bi—Pb—Sn) и Кербером, Эльсеном и Лихтенбергом [117] (Al—Cu—Mn, Al—Cu—Ni, Al—Fe—Ni и Al—Fe—Si). Закономерностей, аналогичных правилам для двойных сплавов, при этом не было найдено.

СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ, АКТИВНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

1. Экспериментальные методы измерения парциальных давлений паров компонентов

Хотя металлы имеют обычно низкое давление паров, в некоторых сплавах равновесные давления в газовой фазе могут быть определены по меньшей мере для одного из компонентов. Для этого применяются следующие методы:

1. *Статические измерения давления пара.* В исследованиях Рамзая [283], проведенных со сплавами ртути, изучаемый сплав служит жидкостью, заполняющей дифференциальный манометр. Этот метод был также использован Гильдебрандом и сотрудниками. Как показано на рис. 28, сплав помещается в предварительно эвакуированную U-образную трубку, которая погружается в прозрачную жидкость термостата. В запаянном колене манометра содержатся только пары ртути, находящиеся в равновесии со сплавом. Другое колено соединяется с дополнительным устройством, находящимся при комнатной температуре. В это колено вводится водород до тех пор, пока уровень мениска в колене I не достигнет уровня в колене II. Тогда давление пара ртути в I становится равным давлению водорода в II. Это последнее давление может быть измерено другим манометром, имеющим обычную конструкцию.

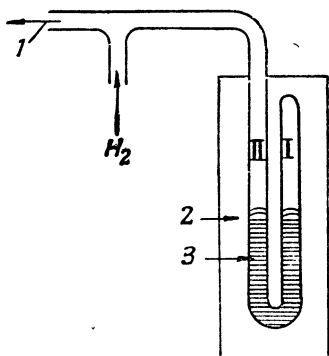


Рис. 28. Установка для статических измерений давления пара (по Рамзаю [283]):

1 — манометр; 2 — нагревательная ванна; 3 — сплав и дифференциальный манометр; I и II — колена

Фон Вартерберг [400] применял, в принципе, ту же методику. Для исследования твердых сплавов (Au—Hg, Ce—Hg) Бильц и Мейер [23] пользовались в качестве манометрической жидкости в дифференциальном манометре расплавами инертных солей.

Зивертс и Эме [350] измеряли давление пара амальгам олова

(малые количества ртути в больших количествах олова), не пользуясь посторонним газом и добавочным манометром. В одно колено откачанного трубчатого манометра помещалась амальгама, а в другое колено (капиллярная трубка) — чистое олово. Разность высот двух столбов, исправленная на разность плотностей, дает непосредственно давление паров ртути над амальгамой, поскольку давлением паров олова можно пренебрегать.

Статические измерения упругости паров при высоких температурах могут быть выполнены также с помощью кварцевого спирального манометра Боденштейна [30].

При исследовании амальгам при комнатных температурах возникают экспериментальные трудности, связанные с малой величиной давления пара. Например, парциальное давление ртути над амальгамой таллия имеет порядок 10^{-3} мм рт. ст. Херст и Олсен [130] определяли концентрацию атомов ртути в газовой фазе путем измерения поглощения света при резонансной частоте. При исследовании амальгам натрия и калия в температурном интервале от -56 до 90° Пойндекстер [282] измерял давление пара при помощи ионизационного манометра в области величин от 10^{-8} до 10^{-3} мм рт. ст. Аналогичным образом Гербенар, Сиберт и Дюфендак [110] определяли парциальное давление пара над твердыми сплавами меди с цинком, измеряя поглощающую способность паров цинка для света с длиной волны 3076 \AA .

Харгривс [100] предложил оригинальный метод, который можно назвать методом точки росы. Образец сплава, содержащего летучий компонент (например, Zn в латуни), помещается в один конец запаянной кварцевой трубки и выдерживается при выбранной постоянной температуре. Температуру другого конца трубки постепенно снижают до тех пор, пока через смотровое окошко не будет виден осадок цинка. Поскольку давление во всем объеме кварцевой трубки одинаково, парциальное давление над сплавом равно парциальному давлению над чистым цинком при температуре холодного конца трубки, в котором протекает конденсация. Для пользования этим методом необходимо знать давление пара летучего компонента в чистом виде в зависимости от температуры. Метод точки росы применяли также Шнейдер и Штоль [331], Шнейдер и Шмидт [329] и Бирченел и Ченг [29] при исследовании сплавов цинка и кадмия с медью, серебром и золотом.

В описанных выше методах производятся измерения давления насыщенных паров при данных температуре и составе сплава. Однако известные преимущества имеет метод определения равновесного состава сплава для данной температуры и данного давления пара. Зейт и Краус [336] разработали этот метод и применили его к исследованию Cu-Zn сплавов, в которых цинк является летучим, а медь — практически нелетучим компонентом. Закрытую трубку помещают в печь, в двух зонах которой можно поддержи-

вать разные температуры. Один конец трубки содержит некоторое количество летучего компонента в чистом виде при сравнительно низкой температуре, в другой конец трубки, находящийся при высокой температуре, помещаются навески каждого из чистых нелетучих компонентов или их сплав известного состава. Затем летучий компонент перегоняется от одного конца к другому до тех пор, пока равновесные парциальные давления в обоих концах трубки не сравняются. Тогда сплав при высокой температуре достигает состава, при котором парциальное давление летучего компонента равно давлению пара чистого компонента, поддерживающегося при низкой температуре. В принципе, состав сплава может быть определен химическим анализом после резкого охлаждения и открывания трубки. Вместо этого Зейт и Краус определяли изменения веса сплава без извлечения его из трубки и получали таким образом его состав. Для этой цели холодный конец трубки, находящийся в горизонтальном положении, лежал на опоре, тогда как горячий конец был подвешен к коромыслу весов. По скорости приближения к равновесию Зейт и Краус вычислили также коэффициенты диффузии.

2. *Динамические измерения давления пара при помощи переноса в струе газа.* Поток инертного газа медленно пропускается через печь над лодочками с исследуемым сплавом, причем полное давление измеряется манометром. Пренебрегая диффузией вдоль потока инертного газа или навстречу ему, можно считать, что парциальные давления газа-носителя и металлических паров в печи соответственно пропорциональны числу молей газа и испарившегося металла. Последняя величина может быть определена по потере веса металла в печи или путем взвешивания сконденсировавшегося металла в холодном конце печи.

Оптимальные условия проведения такого эксперимента исследованы Еллинеком и Рознером [143] и Бурмейстером и Еллинеком [39].

Весьма важно подобрать необходимую скорость струи переносящего газа, поскольку при больших скоростях течения парциальное давление паров металла в печи может оказаться значительно более низким, чем равновесное. Во-первых, диффузия от поверхности сплава через газовый поток идет с конечной скоростью. Во-вторых, может иметь место явление «истощения» (изменение концентрации) на поверхности сплава. Последний источник погрешности должен особенно учитываться для сплавов в твердом состоянии. Для приблизительного достижения условий равновесия поверхность сплава увеличивают путем помещения в печь ряда лодочек со сплавом. При необходимости результаты, полученные при разных скоростях газа, экстраполируются до предельного случая квазистатического измерения при нулевой скорости. Однако, как указали Бурмейстер и Еллинек [39], эта операция может вне-

сти новые погрешности. Так же, как и при статических определениях, может иметь место некоторое испарение металла с последующей диффузией к холодной части печи и конденсацией. Бурмейстеру и Еллинеку удалось значительно уменьшить эту погрешность с помощью специальных приемов, применяя в качестве несущего газа азот вместо водорода, поскольку коэффициент диффузии металлического пара в азоте меньше, чем в водороде.

Вагнер и Штейн [398] привели уравнения, позволяющие вычислить погрешности, вызванные диффузией. Они также сконструировали аппарат для определения парциальных давлений солей, который в будущем может оказаться полезным для исследования сплавов. Другая конструкция аппарата была описана Фишером и Гевером [79].

Метод переноса газом особенно эффективен, если оба компонента сплава летучи (например, Cd-Zn), поскольку в этом случае химический анализ конденсата дает отношение чисел молей и, следовательно, отношение парциальных давлений компонентов.

Другим способом динамического измерения давления пара является так называемый метод истечения. Установка, описанная Эджертоном [73], была применена Эджертоном и Релеем [74] для исследования Cd-Zn сплавов. Сплав помещается в закрытый сосуд, имеющий отверстие, через которое атомы пара могут вылетать в камеру, в которой поддерживается высокий вакуум. Число атомов, покидающих сосуд, может быть подсчитано по пьестере веса. Если размеры отверстия малы по сравнению с длиной свободного пробега и поэтому проходу атомов через отверстие не препятствуют столкновения, число вылетающих атомов будет прямо пропорциональным парциальному давлению испаряющегося вещества. Шадель и Бирченел [310] рекомендуют подмешивать радиоактивные атомы с целью облегчить определение малых количеств испаряющегося вещества.

Согласно фон Вартенбергу [400], измерения парциального давления у сплавов Hg-Na становятся неточными из-за наличия в газовой фазе молекул HgNa при высоком содержании натрия в сплаве. Педдер и Барат [280] считают, что аналогичное явление имеет место у сплавов Hg-K. Наличие молекул HgK и HgNa в газовой фазе было установлено спектроскопически [6].

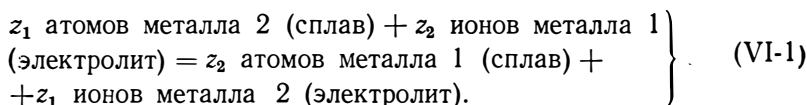
2. Экспериментальные методы измерения электродвижущей силы

Как уже упоминалось в гл. I, п. 5, относительная парциальная молярная свободная энергия металла, т. е. количество работы, требуемой для перевода одного грамм-атома металла из чистого состояния в раствор данного состава, может быть определено из электродвижущей силы следующего элемента:

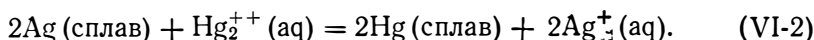
| | | |
|-----------------|---|---------------------------|
| чистый металл 1 | ионный проводник, содержащий ионы металла 1 (валентность z_1) | раствор металлов 1 и 2 |
|-----------------|---|---------------------------|

Поскольку один грамм-атом металла 1 переносится слева направо при протекании z_1 фарадеев $= z_1 F$ кулонов, количество требуемой работы равно $-z_1 F \mathcal{E}$, где \mathcal{E} — электродвижущая сила (э. д. с.). При практическом применении этого метода необходимо учитывать следующие факторы.

1. Может иметь место обмен между сплавом и электролитом:



Путем систематических исследований, включающих химический анализ и измерения потенциала, Огг [277] и Рейндерс [285, 286] изучали равновесие



Реакции между сплавами и расплавленными оксидами, сульфидами и хлоридами рассматриваются в гл. VII, п. 1—5.

Если такая реакция имеет место в значительной степени, то измеренная э. д. с. относится уже не к исходному сплаву, а к сплаву измененного состава. Кроме того, концентрация ионов металла 1 на поверхности раздела металл—электролит изменена, поскольку на границе образовались ионы металла 2. Поэтому поток $z_1 F$ отвечает не только переносу металла 1 из чистой фазы в сплав, но также и переносу электролита между областями с различными концентрациями. Полный теоретический анализ затруднителен, главным образом, из-за наличия градиента концентрации в электролите. Этот вопрос рассматривали Голуб, Нойберт и Зауервальд [131]. Наконец, можно указать, что если измерения проведены до того, как было достигнуто равновесие реакции (VI-1), то, согласно Вагнеру и Трауду [399] и Ланге и Нагелю [204], устанавливается не определенный равновесный потенциал, а скорее «смешанный» потенциал.

В действительности такой обмен всегда имеет место, поскольку константа равновесия реакции (VI-1) должна иметь конечную величину. Степень этого обмена можно оценить, как это будет показано далее (гл. VII, п. 1—5). Практически следует считать, что электролитически активный металл 1 должен быть менее благородным, чем другой компонент, металл 2. Количественной мерой относительного благородства различных металлов служит их место в ряде

напряжений для водных растворов, разность теплот образования или свободных энергий образования соответствующих солей.

2. Следует избегать наличия окислителей или восстановителей (особенно кислорода). При наличии этих агентов имеют место реакции обмена на поверхности раздела электролит — сплав одновременно с соответствующими изменениями концентрации по (VI-1).

3. Поскольку реакций, подобных описанным в п. 1 и 2, нельзя избежать полностью, скорость диффузии в сплаве должна быть достаточно высокой, чтобы концентрационные изменения на поверхности раздела успевали выравниваться за сравнительно короткое время.

Это обозначает, что при необходимости определения э. д. с. измерения на твердых сплавах при комнатной температуре, вообще говоря, недопустимы. Однако изучение сплавов ртути при комнатной температуре возможно как для жидкого, так и для твердого состояния. Большинство других сплавов как твердых, так и жидких, необходимо изучать только при повышенных температурах. Электролитами могут служить расплавленные соли и их смеси. При выборе электролита должны быть учтены условия 1, 2 и 4. Результаты измерения электродвижущих сил на твердых сплавах при низких температурах, вообще говоря, не могут быть проанализированы термодинамически. Прерывный характер кривых концентрационной зависимости электродвижущей силы, т. е. «границы сопоставления» по Тамману [359], определяется преимущественно скоростями процессов.

4. Вычисление относительной парциальной молярной свободной энергии по уравнению $F_1^M = -z_1 F \mathcal{E}$ требует, чтобы количество электричества, необходимое для переноса одного грамм-атома металла было $z_1 F$ кулонов. Это означает, что электролит должен обладать чисто ионной проводимостью, что в основном осуществляется во всех расплавленных хлоридах. Электрохимическая валентность должна быть определенной. В частности следует отметить наличие ионов низших валентностей в расплавах CdCl_2 , ZnCl_2 и т. д. Практически доля ионов с пониженной валентностью может быть в достаточной степени уменьшена путем добавки хлоридов щелочных металлов.

Можно не останавливаться на деталях методики исследования амальгам и водных растворов, поскольку согласно [3] наибольшее значение имеют высокотемпературные измерения. Измерения на жидких сплавах и расплавленных солях провели Тейлор [364], Гильдебранд и Шарма [124], Вагнер и Энгельгардт [394], Зельтц и сотрудники [341—345, 245, 356], Гауффе и Фиерк [101, 102, 384, 385], Клеппа [161, 162], Эллиот и Чипмен [77, 78] и другие. Применявшиеся элементы по конструкции большей частью приближались к обычному кадмиевому нормальному элементу. Тей-

лор пользовался цепью с шестью полуэлементами, причем металл или сплавы находились на дне. В других исследованиях применялись цепи с двумя полуэлементами — один с чистым металлом, другой — со сплавом, причем состав последнего изменялся путем постепенной добавки одного из металлов.

Электрические соединения между сплавом и потенциометром должны быть сделаны из материала, который незначительно растворяется в исследуемом сплаве. В опытах Тейлора применялись вольфрамовые проводники, которые вплавлялись в нижние концы полюсов элемента из пирекса. В других исследованиях применялись керамические элементы, причем изолированные проводники из угля или железа вводились в качестве полюсов сверху. Расплавы солей всегда покрывает металл. Над солью можно пропускать ток инертного газа. Внутри печи элемент помещается в металлический блок для возможно более полного выравнивания местных температурных перепадов с целью избежания термоэлектродвижущих сил. В таких элементах величина термоэлектродвижущей силы имеет порядок 10^{-3} вольт/градус [287].

Измерения на твердых сплавах при высоких температурах проводились Эландером [264—266, 268—272], Тамманом [359], Заурвальдом [304], Вагнером и Энгельгардтом [394], Вахтером [388], Зельтцом [342—345, 245, 356], Вайбке [403—407] и др. В некоторых работах длинные проволоки из исследуемого сплава вводились в расплавленный электролит. В этих случаях э. д. с. термопары, состоящей из чистого металла и сплава, накладывается на э. д. с. изотермического элемента. Э. д. с. этой термопары должна измеряться отдельно и затем вычитаться из э. д. с. элемента.

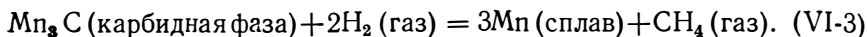
В большинстве исследований применялся жидкий электролит. При измерениях на сплавах натрия Гауффе [101] и Гауффе и Фиерк [102] применяли электролит из мягкого стекла. Согласно Фиерку и Гауффе [385] при исследовании сплавов Hg-K можно применять стекло с 3,5% (вес.) K_2O . Побочные реакции при пользовании твердым электролитом играют меньшую роль, чем при жидких, поскольку в твердом электролите отсутствует конвекция. Кроме того, Кубашевский и Хачлер [194] показали, что для элементов с твердыми сплавами серебра и золота может применяться стекло, содержащее небольшое количество оксида серебра. Фиерк [384] измерял активность сплавов таллия, применяя в качестве электролита «таллиевое стекло».

3. Другие методы измерения активностей

Шенк и сотрудники [315, 316, 319, 320, 326, 327] показали, что активности компонентов сплава могут быть также определены из равновесий между газовой фазой, сплавом и карбидной, сульфидной или оксидной фазой при условии, что последняя содержит

в основном один из металлов, и притом в определенной пропорции к неметаллу.

В виде примера рассмотрим равновесие сплава Cu-Mn с карбидом Mn_3C и газовой фазой, состоящей из CH_4 и H_2 ,



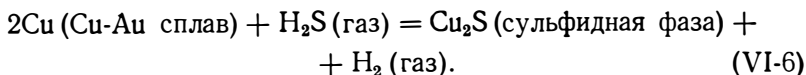
Подставляя в соответствии со строгой формулировкой закона действующих масс активность марганца вместо его концентрации, имеем

$$\frac{a_{Mn}^3 p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} = K. \quad (VI-4)$$

В этом выражении константа равновесия K является также константой равновесия с чистым марганцем, в котором по определению $a_{Mn} = 1$ и, поэтому, $K = p_{CH_4}/p_{H_2}^2$. Отсюда

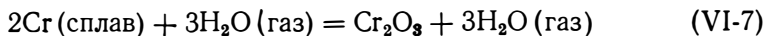
$$a_{Mn} = \left[\frac{(p_{H_2}^2/p_{CH_4})_{\text{над Cu-Mn сплавом} + Mn_3C}}{(p_{H_2}^2/p_{CH_4})_{\text{над чистым Mn} + Mn_3C}} \right]^{1/3}. \quad (VI-5)$$

Аналогичные измерения возможны в системе: сплав + сульфид + газовая фаза ($H_2 + H_2S$), если сульфидная фаза содержит только один из металлов и имеет достаточно постоянный состав. Эти требования, по-видимому, удовлетворяются для равновесия



Возможны также измерения в системах: сплав + оксидная фаза + газовая фаза (O_2 или $H_2O + H_2$ или $CO_2 + CO$), например в сплавах Cu-Au, Pd-Au, Ni-Cu. При этом следует учитывать появление разных оксидных фаз, таких как Cu_2O и CuO .

Грубе и Фляд [90] вычислили относительную парциальную свободную энергию хрома ($RT \ln a_{Cr}$) в твердых хромоникелевых сплавах путем изучения равновесия



при 1100 и 1200°. В системе Cr-Ni имеются два первичных твердых раствора с областью несмешиваемости в интервале 30—85% (атомн.). Поэтому зависимость активности хрома от молярной доли должна изображаться кривой, аналогичной кривой, показанной на рис. 4, — с площадкой для гетерогенной области. Однако были обнаружены некоторые аномалии, вызванные, возможно, экспериментальными ошибками.

Кубашевский и фон Гольдбек [193] провели подобные исследования на твердых сплавах Fe-Ni, изучая равновесие



Результаты указывают на лишь слабые отклонения от идеальности. Кроме того, Чен и Чипмен [45] исследовали равновесия между жидкими сплавами железо-хром, водородом, парами воды и твердыми оксидами $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 соответственно.

Установлено, что отклонения жидких сплавов Fe-Cr от идеальности невелики.

Активность углерода в твердом и жидком железе была определена Дуенвальдом и Вагнером [71], Смитом [351], Маршалом и Чипменом [249] и Чипменом [46] из реакции



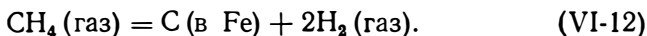
При условии равновесия

$$\frac{a_{\text{C}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = K. \quad (\text{VI-10})$$

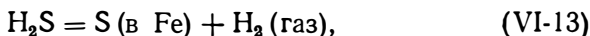
Сочетая это выражение с соответствующим выражением для графита ($a_{\text{C}} = 1$), получаем

$$a_{\text{C}} = \frac{(p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2})_{\text{сплав}}}{(p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2})_{\text{графит}}}. \quad (\text{VI-11})$$

Таким же способом Смит [351] сделал расчет по результатам измерения равновесия



Подобным образом активность серы в жидком железе может быть получена из равновесия



как это показали Моррис и Бюль [257], Моррис и Вильямс [256], Кичнер, Бокрис и Либерман [160] и Шерман, Элвендер и Чипмен [346].

Дальнейшие возможности определения активностей заключаются в исследовании шлаковых равновесий, как это рассматривается в гл. VII, п. 1, в особенности в связи с (VII-21) и (VII-22).

4. Результаты измерений для жидких сплавов

В табл. 8 дана сводка активностей, определенных из давления пара. Отклонения от идеального поведения указываются качественно: $f_1 > 1$ и $f_2 > 1$ или $f_1 < 1$ и $f_2 < 1$.

Коэффициенты активности жидких сплавов по измерениям парциального давления

| Система | Компонент, для которого измерялось парциальное давление | Температура °С | Коэффициент активности | Источник |
|---------|---|----------------|------------------------|--------------------|
| Ag — Cd | Cd | 700—850 | $f_{Cd} < 1$ | 329 |
| Ag — Zn | Zn | 700—850 | $f_{Zn} < 1$ | 329 |
| Ag — Mg | Mg | 544—794 | $f_{Mg} < 1$ | 330 |
| Al — Zn | Zn | 650—800 | $f_{Zn} > 1$ | 331 |
| Au — Cd | Cd | 700—850 | $f_{Cd} < 1$ | 329 |
| Au — Zn | Zn | 700—850 | $f_{Zn} < 1$ | 329 |
| Bi — Hg | Hg | 327 | $f_{Hg} > 1$ | 118 |
| Cd — Cu | Cd | 585—850 | $f_{Cd} > 1$ | 143, 329 |
| Cd — Hg | Hg | 284—322 | $f_{Hg} < 1$ | 120 |
| Cd — Pb | Cd | 544—687 | $f_{Cd} > 1$ | 143 |
| Cd — Sn | Cd | 544—700 | $f_{Cd} > 1$ | 143, 39, 147 |
| Cd — Zn | Cd и Zn | 700 | f_{Cd} f_{Zn} | 39, 147 |
| Cu — Zn | Zn | >700 | $f_{Zn} < 1$ | 86, 96 152, 329 |
| Hg — K | Hg | 200—390 | $f_{Hg} < 1$ | 280, 255 |
| Hg — Na | Na | 200—280 | $f_{Na} < 1$ | 10 |
| Hg — Pb | Hg | 324 | $f_{Hg} > 1$ | 120 |
| Hg — Sn | Hg | 300—360 | $f_{Hg} > 1$ | 120 |
| Hg — Tl | Hg | 327 | $f_{Hg} < 1$ | 119 |
| Hg — Zn | Hg | 384—300 | $f_{Hg} > 1$ | 114 |
| Pb — Zn | Zn | 653—754 | $f_{Zn} > 1$ | 147 |
| Sb — Zn | Zn | 785 | $f_{Zn} > 1$ | 147 |
| Sn — Zn | Zn | 684—785 | $f_{Zn} > 1$ | 39, 147 |

Результаты, полученные путем измерений э. д. с., собраны в табл. 9.

В четвертом и пятом столбце даются предельные значения коэффициентов активности, полученные экстраполяцией до нулевой концентрации f_1 для $x_1 = 0$ и f_2 для $x_2 = 0$. Эти величины служат мерой отклонений от идеальности. Коэффициенты активности более благородных составляющих подсчитаны, где это возможно, по уравнению Гиббса—Дюгема (I-49). Концентрационную зависимость следует искать в источниках, указанных в таблице. Сравнение результатов, полученных измерениями э. д. с. и давления пара, частично было сделано Еллинеком и сотрудниками (см. ссылки в седьмом столбце табл. 9). Совпадение данных, полученных обоими методами, показывает, что при измерениях э. д. с. реакции смешения на границе сплав—электролит, которые были охарактеризованы выше (VI-1), в рассматриваемых случаях не вызывали существенных погрешностей. Наряду с упомянутыми выше исследованиями, относящимися ко всей области концентраций, было проведено

Таблица 9

Коэффициенты активности жидких сплавов по измерениям э. д. с.

| Система | Менее благородный компонент | Температура °C | f°_1 | f°_2 | Источник | |
|---------|-----------------------------|----------------|------------------------|------------------------|----------|----------------------|
| | | | | | э. д. с. | парциальные давления |
| Ag — Au | Ag | 1085 | 0,55 | — | 394 | — |
| Au — Bi | Bi | 700 | ~1 | ~1 | 163 | — |
| Au — Pb | Pb | 600 | — | 0,4 | 161 | — |
| Au — Sn | Sn | 600 | — | ≤1 | 162 | — |
| Au — Tl | Tl | 700 | 0,4 | 0,4 | 163 | — |
| Bi — Cd | Cd | 431—533 | ~1 | ~1 | 364 | — |
| Bi — Pb | Pb | 475 | 0,52 | — | 394 | — |
| Bi — Pb | Pb | 665 | 0,43 | — | 394 | — |
| Bi — Pb | Pb | 527 | 0,48 | 0,48 | 356 | — |
| Bi — Sn | Sn | 330 | ~1 | ~1 | 394, 345 | — |
| Bi — Tl | Tl | 480 | 0,15 | — | 384, 394 | — |
| Cd — Pb | Cd | 432 | 3,7 | 6,3 | 364 | 143 |
| Cd — Pb | Cd | 480 | 3,5 | 5,5 | 364 | 143 |
| Cd — Pb | Cd | 544 | 3,0 | 4,7 | 364 | 143 |
| Cd — Pb | Cd | 572 | 2,9 | 4,3 | 364 | 143 |
| Cd — Pb | Cd | 500 | 3,6 | — | 77 | 143 |
| Cd — Sb | Cd | 500 | 0,27 | — | 77, 343 | — |
| Cd — Sn | Cd | 500 | 1,9 | — | 77 | 39, 143 |
| Cd — Sn | Cd | 431 | 2,0 | 2,2 | 364 | 39, 143, 147 |
| Cd — Sn | Cd | 483 | 1,9 | 2,1 | 364 | 39, 143, 147 |
| Cd — Sn | Cd | 544 | 1,8 | 1,9 | 364 | 39, 143, 147 |
| Cd — Sn | Cd | 585 | 1,7 | 1,8 | 364 | 39, 143, 147 |
| Cd — Zn | Zn | 435 | 3,7 | 6,9 | 364 | 39, 147 |
| Cd — Zn | Zn | 466 | 3,5 | 6,3 | 364 | 39, 147 |
| Cd — Zn | Zn | 540 | 3,1 | 5,1 | 364 | 39, 147 |
| Hg — K | K | 325 | — | ≤0,003 | 385 | — |
| Hg — Na | Na | 375 | 1,4 · 10 ⁻³ | 5,6 · 10 ⁻⁶ | 101 | 10 |
| Na — Pb | Na | 475 | ≤1 | — | 102 | — |
| Na — Sn | Na | 480 | ≤1 | — | 102 | — |
| Na — Tl | Na | 375 | ≤1 | — | 102 | — |
| Pb — Sb | Pb | 475 | ~1 | ~1 | 341 | — |
| Pb — Tl | Tl | 438—563 | — | ~1 | 124 | — |
| Sb — Sn | Sn | 632 | 0,46 | 0,42 | 415 | — |
| Sb — Zn | Zn | 550 | ~0,3 | ~0,3 | 342 | 147 |
| Sn — Tl | Tl | 352 | 2,8 | 2,8 | 124, 384 | — |
| Sn — Tl | Tl | 414 | 2,4 | 2,4 | 124, 384 | — |
| Sn — Tl | Tl | 478 | 2,1 | 2,1 | 124, 384 | — |
| Sn — Zn | Zn | 431 | 5,8 | 2,2 | 364 | 39, 147 |
| Sn — Zn | Zn | 466 | 5,3 | 2,0 | 364 | 39, 147 |
| Sn — Zn | Zn | 539 | 4,0 | 1,7 | 364 | 39, 147 |
| Sn — Zn | Zn | 570 | 3,5 | 1,6 | 364 | 39, 147 |

значительное число измерений в разбавленных растворах и, в частности, в растворе ртути. Рамзай [283] и Гильдебранд и Истмен [118, 119] измеряли парциальное давление ртути над разбавленными амальгамами. Сводки данных по э. д. с. для разбавленных амальгам можно найти у Кремана и Мюллера [184] и других [1, 4, 69]. Поскольку при комнатной температуре концентрационный интервал существования жидкой фазы в сплавах ртути сравнительно узок, законы идеальных разбавленных растворов в первом приближении подтвердились. Ричардс и Дениельс [290] провели измерения э. д. с. для системы Hg—Tl в более широком интервале концентраций. Льюис и Рэндел [209] сделали подробные термодинамические расчеты для этой системы и сопоставили свои результаты с измерениями парциального давления при высоких температурах, выполненными Гильдебрандом и Истменом [119]. Дальнейшие расчеты были сделаны Титером [366].

Данные для весьма разбавленных растворов олова в серебре, золоте и сурьме были получены Янко, Дрейком и Говоркой [415]. Жидкие сплавы кадмия с малыми добавками меди исследовали Шефер и Говорка [311].

Для большинства систем в табл. 8 и 9 активности мало отличаются от молярных долей, т. е. коэффициенты активности имеют порядок единицы. В общем коэффициент активности компонента во всем концентрационном интервале или меньше или больше единицы. Однако имеются исключения. Для Na—Cd сплавов при 395° Гауффе [101] нашел, что $f_{\text{Na}} > 1$ при x_{Na} , лежащем между 1 и 0,25, тогда как $f_{\text{Na}} < 1$ при $x_{\text{Na}} < 0,25$.

Концентрационная зависимость коэффициента активности часто может быть выражена интерполяционными формулами (II-53) и (II-54)

$$\ln f_1 = \frac{1}{2} \alpha_2 (1 - x_1)^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 (1 - x_1)^3 + \dots \quad (\text{VI-14})$$

Иногда достаточную точность можно получить, ограничиваясь одним лишь первым членом.

Для системы Bi—Pb при 473° Стриклер и Зельтц [356] получили активность свинца при помощи измерения э. д. с. (рис. 29). Коэффициенты активности, вычисленные из этих данных по (I-44), показаны на рис. 30 и могут быть выражены уравнением

$$\log f_{\text{Pb}} = -0,32 (1 - x_{\text{Pb}})^2. \quad (\text{VI-15})$$

В соответствии с соображениями, приведенными в гл. II, п. 5, концентрационная зависимость коэффициента активности висмута выражается такой же функцией

$$\log f_{\text{Bi}} = -0,32 (1 - x_{\text{Bi}})^2. \quad (\text{VI-16})$$

Таким образом, графики активностей и коэффициентов активности являются зеркальными отображениями друг друга.

Тейлор [364] измерял активности и коэффициенты активности Cd-Zn сплавов. Результаты могут быть описаны двучленной интерполяционной формулой

$$\log f_{Zn} = 0,87(1 - x_{Zn})^2 - 0,30(1 - x_{Zn})^3. \quad (\text{VI-17})$$

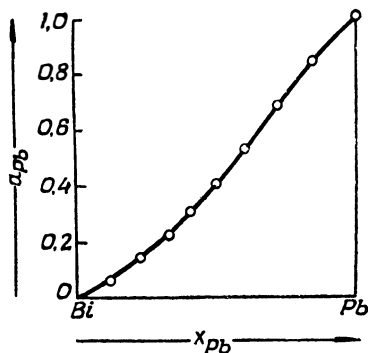


Рис. 29. Активности жидких сплавов Bi-Pb согласно измерениям э. д. с. при 427° (по Стриклеру и Зельтцу [356])

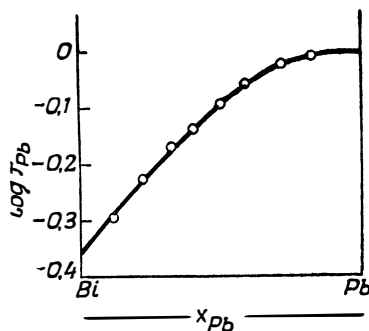


Рис. 30. Изменение логарифма коэффициента активности для жидких сплавов Bi-Pb согласно измерениям э. д. с. при 420° (по Стриклеру и Зельтцу [356])

Это дает для другого компонента в соответствии с (II-58)

$$\log f_{Cd} = 0,42(1 - x_{Cd})^2 + 0,30(1 - x_{Cd})^3. \quad (\text{VI-18})$$

Следовательно, кривые активности цинка и кадмия не являются зеркальносимметричными, что можно видеть из рис. 31.

Измерения э. д. с. для системы Mg—Pb, проведенные Вагнером и Энгельгардтом [394] (рис. 32), дали необычные кривые для коэффициента активности с точкой перегиба при 50% (атомн.). Эти результаты, правда, не отличаются точностью из-за экспериментальных трудностей, связанных с высокой реакционной способностью магния. Еллинек и Ваннов [147] наблюдали также аномальную форму кривой активности в системе Sb—Zn (рис. 33). При больших концентрациях цинка его активность несколько превышает молярную долю ($f_{Zn} > 1$), тогда как со стороны сурьмы наблюдается резкое снижение кривой. На графике зависимости $\log f_{Zn}$ от x_{Zn} (рис. 34) наблюдается точно такой же перегиб, как для системы Mg—Pb. Как уже упоминалось в гл. II, п. 4, это явление можно связать с существованием промежуточной фазы, строение которой приблизительно сходно со строением солей (Mg_2Pb , где Mg—катион и Pb—анион; Zn_3Sb_2 , где Zn—катион, Sb—анион).

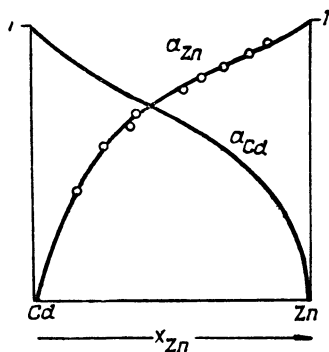


Рис. 31. Активности жидких сплавов Cd-Zn согласно измерениям э. д. с. при 435° (по Тейлору [364]). Кривая для кадмия вычислена при помощи уравнения Гиббса — Дюгема (1-47)

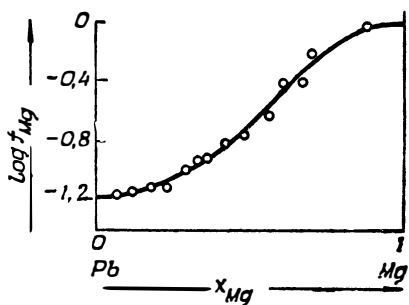


Рис. 32. Коэффициент активности магния в жидких Mg-Pb сплавах при 500° согласно измерениям э. д. с. Стандартным состоянием является переохлажденный жидкий магний (по Вагнеру и Энгельгардту [394])

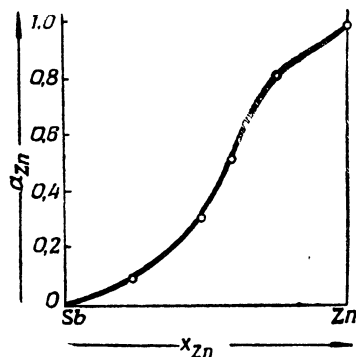


Рис. 33. Активность цинка в жидких Sb-Zn сплавах согласно измерениям давления пара при 785° (по Еллинеку и Ваннову [147])

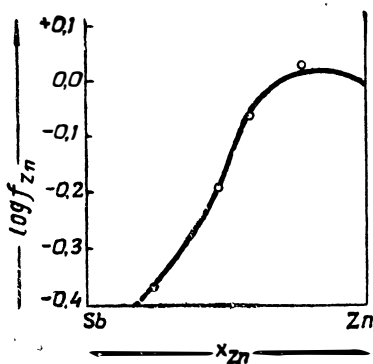


Рис. 34. Коэффициент активности цинка в жидких Sb-Zn сплавах согласно измерениям давления пара при 785° (по Еллинеку и Ваннову [147])

Аномальные функции для коэффициентов активности, согласно Эллиоту и Чипмену [77], обнаруживаются также в системах Bi—Cd и Cd—Sb . Для системы Cd—Sb кривая для $\ln f_{\text{Cd}}/(1-x_{\text{Cd}})^2$ имеет отчетливый минимум при концентрации около $x_{\text{Cd}} = 0,5$. Представление $\ln f_{\text{Cd}}$ в виде ряда по (VI-14) определенно требует более чем трех членов. Практически ряд (VI-14) оказывается вообще неудовлетворительным и должен быть заменен другим математическим выражением.

Кроме этого, были проведены исследования жидких амальгам путем измерения э. д. с. — см., например, работы Ричардса и Контента [289] и Бента и Свифта [11] по сплавам Hg—Na и Армбрасстера и Креншоу [3] по сплавам Hg—K . Измерения парциальных давлений при повышенных температурах провели для сплавов Hg—K Миллер [255]; для Hg—Na и Hg—Cs Бент и Гильдебранд [10], для Hg—K и Hg—Na — Педдер и Баррат [280]. Эти измерения показывают, что даже при молярной доле 0,1 щелочного металла имеют место весьма существенные отклонения от законов идеальных разбавленных растворов. Детальное рассмотрение этого вопроса дают Бент и Гильдебранд [10] и Бент и Джилфиллен [9].

Для температуры 25° приводится следующая интерполяционная формула для коэффициента активности натрия, растворенного в ртути

$$\log f_{\text{Na}} = -12,81441 + 15,6130 x_{\text{Na}} + 7,530 x_{\text{Na}}^2. \quad (\text{VI-19})$$

Здесь предельное значение f_{Na} при нулевой концентрации натрия весьма мало и составляет $1,53 \cdot 10^{-13}$.

Для 310 и 390° коэффициент активности ртути может быть представлен простой формулой $f_{\text{Hg}} = {}^{1/2}x_2(1-x_{\text{Hg}})^2$ до 33% (атомн.) щелочного металла. Это выражение, однако, не пригодно для всего диапазона концентраций, как это показали Бент и Джилфиллен [9] на основании измерений активности натрия в жидких Hg—Na сплавах с большими концентрациями натрия [82 до 89% (атомн.)]. Промежуточная область в системе Hg—Na была исследована Гауффе [101] путем измерений э. д. с. со стеклом в качестве твердого электролита. Измерения выполнены только при 375° , поскольку при температурах до 355° существует промежуточная фаза; гомогенная жидкая фаза устойчива при всех концентрациях только выше этой температуры. Большие отклонения от идеальности найдены также у систем Hg—K , Na—Cd , Na—Pb , Na—Sn и Na—Tl [385—102].

В жидких Fe—C сплавах коэффициент активности углерода возрастает с увеличением его концентрации, как это показал Чипмен [46]; однако для получения количественной зависимости активно-

сти углерода от концентрации необходимы более точные эксперименты.

Активность серы в жидком железе определялась различными авторами путем изучения равновесий (см. гл. VI, п. 3). Шерман, Элвендер и Чипмен [346] нашли, что логарифм коэффициента активности является линейной функцией содержания серы до 4,5% (вес.). Пользуясь обозначениями из (I-92) и (I-93), можно написать следующую эмпирическую формулу:

$$\log f_{S(%)_0} = -0,025 (\% S) \text{ при } 1600^\circ. \quad (\text{VI-20})$$

Тройные разбавленные растворы с ртутью в качестве растворителя были исследованы Тамманом и Яндером [361]. Было показано, что активность цинка в ртути значительно снижается в присутствии золота. Подобные же результаты были получены для разбавленных растворов $\text{Bi} + \text{Ce}$; $\text{Ce} + \text{Sn}$ и $\text{Mg} + \text{Sn}$ в ртути. Это явление было приписано образованию молекул AuZn в жидкой фазе и была вычислена константа диссоциации этого вида молекул. Имеется и другое объяснение, а именно — образование твердых выделений соединения AuZn . В этом случае был бы возможен подсчет «произведения растворимости» для промежуточной фазы AuZn , а также вычисление относительной интегральной молярной свободной энергии этой фазы с учетом растворимостей цинка и золота.

Данные об изменении коэффициентов активности щелочных металлов в ртути при добавке третьего металла приведены в табл. 2 и обсуждаются в гл. II, п. 4.

Изменения коэффициентов активности серы, кремния и кислорода в жидком железе, вызванные другими легирующими элементами, такими, как углерод, никель, марганец и медь, изучали Кербер [166], Даркин [54], Герасименко [108], Чипмен [46, 47], Шерман, Элвендер и Чипмен [346], Чипмен и Эллиот [49], Кичнер, Бокрис и Либерман [160], Моррис и Вильямс [257], Моррис и Бюел [256] и Розенквист и Кокс [295]. Возможность формального анализа была рассмотрена в гл. II, п. 5 и в особенности в (II-79) до (II-89). Влияние легирующих элементов может быть объяснено с точки зрения энергии взаимодействия между ближайшими соседями (гл. II, п. 1—3).

Если коэффициент активности растворенного вещества 2 увеличивается благодаря третьему компоненту (например, $2=\text{C}$, $3=\text{Si}$, или $2=\text{S}$, $3=\text{C}$), можно утверждать, что атомы 2 и 3 имеют тенденцию собирать вокруг себя атомы железа, так что некоторое пространство вблизи атомов типа 2 становится менее доступным для атомов типа 3, и наоборот. Кроме того, могут играть роль изменения парциальной свободной энергии электронов (гл. II, п. 4). Для более детального анализа необходимо накопление дополнительных экспериментальных данных.

Недавно были измерены активности во всей области составов некоторых тройных систем. Для тройной системы Hg—Na—Cd Фрауеншиль и Галла [81] определили активность ртути из давления паров и активность натрия из э. д. с. Активность кадмия определялась из э. д. с. в тройных системах Cd—Pb—Sb, Cd—Pb—Sn, Cd—Pb—Bi и Cd—Sn—Bi Эллиотом и Чипменом [78] и Мелгреном [254]. Эти последние работы обсуждались в гл. I, п. 7.

5. Результаты измерений для сплавов в твердом состоянии

Первые измерения э. д. с. при высоких температурах были проведены Тамманом [359] на системе Ag—Au, характеризующейся полной смешиваемостью в твердом состоянии. Более детальные измерения активности в этой системе выполнены Эландером [264], Вагнером и Энгельгардтом [394], Вахтером [388] и Кубашевским и Хачлером [194]. Коэффициент активности f_{Ag} во всем концентрационном интервале меньше единицы. Кривая концентрационной зависимости коэффициента активности имеет примерно тот же вид, что и у жидких систем. При 200° действительно выражение $\log f_{Ag} = -1,5(1 - x_{Ag})^2$, в особенности в области $x_{Ag} = 0,2$ до $0,6$; при более высоких концентрациях $f_{Ag} \approx 1$.

Согласно Вахтеру, небольшие аномалии, найденные Эландером, вероятно отсутствуют. Подобные результаты были получены для других неупорядоченных твердых растворов замещения без области несмешиваемости, а именно — у системы Au—Cu (Вагнер и Энгельгардт [394] и Вайбке и фон Квардт [406]) и у системы Cu—Pt (Вайбке и Маттес [405]).

При более низких температурах имеют место отклонения от плавного хода кривой из-за появления промежуточных упорядоченных фаз; однако эти отклонения в общем невелики, что можно было ожидать из теоретических соображений.

Альфа-латунь, т. е. неупорядоченный медноцинковый сплав замещения, устойчивый примерно до 40% Zn, ведет себя аналогично упомянутым выше твердым растворам. Зауервальд [304] провел измерения э. д. с. для этой системы при 380° , однако без соответствующих расчетов. Джиллет и Белли [96], Еллинек и Рознер [143], Зейт и Краус [336], Харгривс [100] и Гербенар, Сиберт и Даффендек [110] измеряли парциальное давление у твердых Cu—Zn сплавов. Табл. 10 показывает, что имеются большие отклонения от законов идеальных разбавленных растворов, поскольку парциальное давление цинка возрастает с концентрацией цинка в квазиэкспоненциальной зависимости. Промежуточная фаза β -латунь обнаруживает то же поведение. Подобные же результаты получены из измерений парциального давления для Ag—Zn и Ag—Cd сплавов в работе Бирчедела и Ченга [29] и из определения э. д. с. для Ag—Cd сплавов в исследовании Шефера и Говорки [311].

Таблица 10

Активность цинка в α - и β -латуни, вычисленная из парциального давления пара при 800° [336]

| Фаза | x_{Zn} | p_{Zn} мм рт. ст. | a_{Zn} | Фаза | x_{Zn} | p_{Zn} мм рт. ст. | a_{Zn} |
|----------|----------|------------------------|----------|---------|----------|------------------------|----------|
| α | 0,10 | 2,0 | 0,008 | β | 0,40 | 37 | 0,16 |
| α | 0,20 | 7,4 | 0,031 | β | 0,45 | 56 | 0,24 |
| α | 0,30 | 22 | 0,094 | β | 0,50 | 93 | 0,39 |
| α | 0,35 | 35 | 0,145 | | | | |

Дюввальд и Вагнер [70] и Смит [351] определили активность углерода в аустените путем исследования равновесий по методам, описанным в гл. VI, п. 3. Атомы углерода занимают междоузлия в решетке аустенита. Возрастание коэффициента активности f_C с увеличением концентрации углерода указывает на то, что энергия для конфигураций, при которых углеродные атомы находятся в соседних междоузлиях, превышает таковую для атомов углерода, отдаленных друг от друга. Такое толкование может быть подтверждено тем, что в упорядоченной фазе Fe_4N нет соседних междоузлий, занятых атомами азота. Однако для аустенита такое соседство атомов углерода не является строго запрещенным. Шайль [313] провел детальный анализ равновесий в жидких и твердых сплавах железа с углеродом на базе статистической механики. Основные положения статьи Шайля требуют дальнейшего уточнения.

Эландер [265, 266, 268—272] провел измерения э. д. с. у таких промежуточных фаз, как β - и γ -латунь, с целью количественного определения степени беспорядка (см. гл. III, п. 4). Для вычисления парциальных молярных энтропий были использованы температурные коэффициенты э. д. с. Детальный анализ поведения отдельных фаз выходит за рамки книги. Табл. 11 содержит данные, заимствованные из статьи Эландера [272]. Символ α в соответствии с определением, данным в гл. III, п. 4, означает степень беспорядка. Количественные значения β , приводимые Эландером, уменьшены вдвое.

Степень беспорядка для фазы AuCd была вычислена как путем изотермических измерений активности в соответствии с (III-26), так и при помощи определения температурных коэффициентов э. д. с. и парциальных молярных энтропий по (III-34). Значения, полученные разными методами, хорошо совпадают ($\alpha = 0,0021$ и $0,0025$ соответственно).

Для других фаз степень беспорядка была вычислена, главным образом, по температурным коэффициентам э. д. с. В системе Pb—Tl

Таблица 11

Степень неупорядоченности промежуточных кристаллических фаз [272]

| Фаза | Температура °C | Степень не- упорядочен- ности | Фаза | Температура °C | Степень не- упорядочен- ности |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| AgCd | 400 | 0,025 | CuZn | 500 | 0,005 |
| Ag ₅ Cd ₈ | 400 | 0,005 | Cu ₅ Zn ₈ | 475 | 0,005 |
| AuCd | 430 | 0,002 | SbCd | 265 | $2,5 \times 10^{-5}$ |

для соединения PbTl, получено упорядоченное распределение атомов, однако результат нуждается в уточнении. Вопрос об упорядоченности ϵ -фазы в системе Bi—Tl и δ -фазы в системе Hg—Tl в настоящее время еще не может быть надежно решен, хотя можно утверждать, что, если упорядоченность и существует, она должна быть сравнительно небольшой.

Существенно неупорядоченное распределение атомов должно быть принято для ряда промежуточных фаз, а именно: для ϵ -фазы в системе Cu—Zn согласно исследованиям Эландера [266]; для промежуточных фаз в системе Hg—Zn по измерениям э. д. с. Когена и ван-Гиннекена [52] и по вычислениям Вагнера и Шоттки [397] и для β -фазы в системе Cd—Hg ($x_{\text{Hg}} = 0,35$ до $0,65$) — по измерениям э. д. с., проведенным Бийлем [15]. Обзор других исследований дал Титер [366].

Детальные измерения э. д. с. в сплавах Au—Cu провели Вайбке и Квадт [406]. Степень упорядоченности определялась из температурных коэффициентов э. д. с. ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-2}$ для AuCu; $\alpha = 0,4 \cdot 10^{-2}$ для AuCu₃; $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$ для Au₂Cu₃ при 370°).

Были также вычислены относительные интегральные молярные энтальпии неупорядоченных твердых растворов. Минимум величины $H^M = -1,25$ ккал/г-атом был найден для $x_{\text{Cu}} = 0,55$. Измерение энтальпии при переходе от упорядоченной фазы к неупорядоченному твердому раствору было найдено равным: 0,38 ккал/г-атом для CuAu; 0,14 ккал/г-атом для Au₂Cu₃ и 0,37 ккал/г-атом для AuCu₃.

В системах с промежуточными фазами могут быть также измерены э. д. с. для гетерогенных областей. Из этих данных можно вычислить как парциальные, так и интегральные молярные свободные энергии, как указывалось в гл. I, п. 10. Данные по относительным интегральным молярным свободным энергиям F^M сведены в табл. 12.

Диаграммы для систем Cd—Hg и Hg—Tl были даны Титером [365, 366], который провел расчеты на базе многочисленных экспе-

Таблица 12

Интегральная молярная свободная энергия сплавов в твердом состоянии

| Фаза | x_2 | Температура °C | F^M ккал/г-атом | Источники |
|---------------------------------|-------|-------------------|----------------------|--------------|
| Ag — Cd (α -фаза) | 0,444 | 20 | -1,18 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (β' -фаза) | 0,50 | 20 | -1,21 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (β'' -фаза) | 0,535 | 20 | -1,22 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (γ -фаза) | 0,575 | 20 | -1,23 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (γ' -фаза) | 0,62 | 20 | -1,27 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (ϵ -фаза) | 0,63 | 20 | -1,17 | 266, 402, 19 |
| Ag — Cd (ϵ' -фаза) | 0,80 | 20 | -0,64 | 266, 402, 19 |
| Au — Cd (α -фаза) | 0,34 | 20 | -2,73 | 265, 402, 19 |
| Au — Cd (β' -фаза) | 0,53 | 20 | -3,8 | 265, 402, 19 |
| Au — Cd (γ' -фаза) | 0,63 | 20 | -3,2 | 265, 402, 19 |
| Au — Cd (ϵ -фаза) | 0,70 | 20 | -2,79 | 265, 402, 19 |
| Au — Cd (ϵ' -фаза) | 0,76 | 20 | -2,5 | 265, 402, 19 |
| AuCu | 0,50 | 370 | -2,0 | 406 |
| Au ₂ Cu ₃ | 0,60 | 370 | -2,0 | 406 |
| AuCu ₃ | 0,75 | 370 | -1,7 | 406 |
| Au ₂ Pb | 0,33 | 400 | -1,4 | 161 |
| Bi — Tl (δ -фаза) | 0,32 | 150 | -0,75 | 269 |
| Bi — Tl (δ' -фаза) | 0,48 | 150 | -0,99 | 269 |
| Bi — Tl (γ -фаза) | 0,63 | 150 | -1,05 | 269 |
| Bi — Tl (γ' -фаза) | 0,80 | 150 | -1,09 | 269 |
| Cd — Hg (β -фаза) | 0,225 | 20 | -0,55 | 366 |
| Cd — Hg (β' -фаза) | 0,40 | 20 | -0,83 | 366 |
| Cd ₃ Sb ₂ | 0,40 | 420 | -1,6 | 342, 343 |
| CdSb | 0,50 | 250 | -1,48 | 342, 343 |
| CdSb | 0,50 | 414 | -1,38 | 342, 343 |
| CdSb | 0,50 | 480 | -1,7 | 342, 343 |
| Cd — Te | 0,50 | 360 | -11,6 | 245 |
| CeHg ₄ | 0,80 | 340 | -1,6 | 23, 402, 19 |
| Cu — Zn (β -фаза) | 0,50 | 800 | -2,8 | 336 |
| Hg ₄ Na | 0,20 | 20 | -3,66 | 8 |
| Hg ₂ Na | 0,33 | 20 | -5,49 | 8 |
| Hg ₃ Na ₇ | 0,47 | 20 | -5,16 | 8 |
| HgNa | 0,50 | 20 | -4,94 | 8 |
| Hg ₂ Na ₃ | 0,60 | 20 | -4,21 | 8 |
| HgNa ₃ | 0,75 | 20 | -2,80 | 8 |
| Hg — Tl (β -фаза) | 0,853 | 20 | -0,12 | 365 |
| Hg — Tl (β' -фаза) | 0,904 | 20 | -0,09 | 365 |
| Hg — Tl (γ -фаза) | 0,28 | 10 | -0,35 | 365 |
| Pb — Te | 0,50 | 350 | -8,05 | 245 |
| Sn — Te | 0,50 | 260 | -7,30 | 245 |
| Zn ₃ Sb ₂ | 0,40 | 540 | -1,9 | 342 |
| Zn ₄ Sb ₃ | 0,43 | 550 | -1,9 | 342 |
| ZnSb | 0,50 | 550 | -1,9 | 342 |
| ZnTe | 0,50 | 387 | -13,2 | 245 |

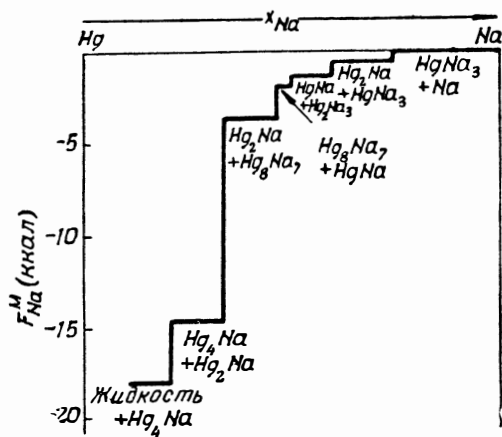


Рис. 35. Относительная парциальная молярная свободная энергия натрия в системе Hg—Na (по Бенту и Форциати [87])

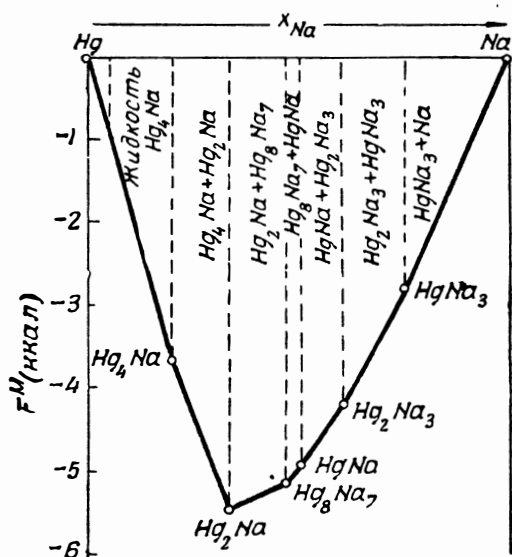


Рис. 36. Относительная интегральная молярная свободная энергия для системы Hg—Na, вычисленная из данных, приведенных на рис. 35

риментальных данных. Аналогичным образом могут быть рассчитаны результаты измерений Когена и ван-Гиннекема [52] на амальгамах цинка. Данные по системе Hg—Na были обобщены Герке [84] и Бент и Форциати [8] (рис. 35 и 36).

Величины э. д. с., полученные Эландером, были в дальнейшем проанализированы Вайбке [402]. Системы, в которых одним из компонентов является теллур, а другим — кадмий, свинец, олово или цинк, исследовались Макетиром и Зельтцом [245]. Величина для фазы $CeHg_4$ в табл. 12 была вычислена из парциального давления ртути Бильтцем и Мейером [23]. Таким же путем вычислены данные для $CuZn$ из парциальных давлений цинка, определенных Зейтом и Краусом [336]. Приведенные Вайбке, Эффингером и Шрагом [403, 407] величины э. д. с. для двухфазных $Ag-Sb$ и $Au-Sb$ сплавов не являются равновесными, поскольку сплавы, содержавшие различные относительные количества обоих фаз, имели различные э. д. с. в противоречии с правилом фаз.

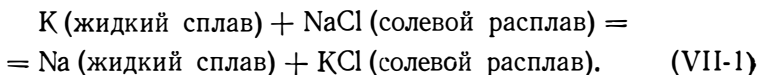
Глава VII

РАВНОВЕСИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ С РАСПЛАВАМИ ОКИСЛОВ, СИЛИКАТОВ, СУЛЬФИДОВ И ГАЛОГЕНИДОВ

1. Общие и специальные выражения закона действия масс

Реакции обмена между сплавами и водными электролитами были рассмотрены в гл. VI, п. 2. В качестве примера могут быть взяты сплавы Ag-Hg. Теория одно- и многофазных систем этого типа была развита главным образом Нернстом [262] и Рейндерсом [285, 286]. Сводки экспериментальных данных составили Креман и Мюллер [184] и Еллинек [139]. Здесь не будут рассматриваться экспериментальные данные, поскольку, как показал Тамман [359], полное термодинамическое равновесие во многих случаях не достигалось.

Типичным примером равновесий с расплавленным оксидом, силикатом, сульфидом и галогенидом может служить



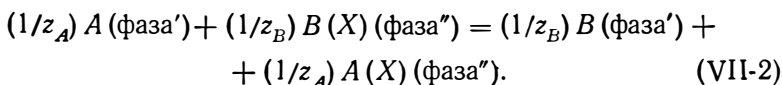
Реакции этого типа легко протекают до отчетливо выраженного равновесного состояния. Многие из этих равновесий представляют собой важную научную основу металлургических процессов и поэтому часто подвергались исследованиям.

В качестве первого приближения для описания таких равновесий может применяться закон действующих масс, причем концентрации выражаются через молярные доли. Однако применение молярных долей предполагает, что как металлический сплав, так и расплав соли являются идеальными в том смысле, как это было принято в гл. I, п. 6. В случае отклонений от идеального поведения следует пользоваться активностями или коэффициентами активности.

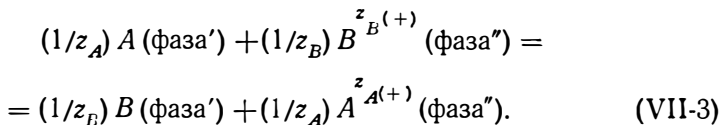
Таким образом, условия равновесия определяются соотношением между концентрациями веществ, участвующих в реакции. Представляет интерес вопрос о том, в какой мере количественные значения констант закона действия масс могут быть подсчитаны из других более или менее доступных данных (см. гл. VII, п. 3).

В дальнейшем оба металла обозначаются через A и B , а их электрохимические валентности — через z_A и z_B . Электроотрицательная составляющая неметаллической фазы (например, Cl, Br, O или S) обозначается через X и соответствующая валентность — через z_X (абсолютная величина). Символы химических соединений A или B с X могут быть написаны AX_{z_A/z_X} и BX_{z_B/z_X} или, проще, — $A(X)$ и $B(X)$, где (X) является качественным обозначением того факта, что соединение содержит неметалл X . Символ $A(X)$ означает, таким образом, один грамм-атом металла A и соответствующее количество неметалла X . Это количество лежит, в частности, в основе определения понятия парциальных молярных величин. Так, например, в случае оксида хрома применяется формула $\text{CrO}_{1,5}$, и относительная парциальная молярная свободная энергия оксида хрома в многокомпонентном оксидном расплаве определяется как изменение свободной энергии при смешении одного «моля» $\text{CrO}_{1,5}$ с бесконечно большим количеством расплава оксидов. Индекс ' в дальнейшем применяется для металлической фазы, а индекс '' — для неметаллической фазы или «расплава солей», под которым понимается расплав оксида, сульфида, силиката или галогенида, а также шлаковая фаза.

Общее уравнение реакции одного эквивалента A с одним эквивалентом $B(X)$ может быть написано так:



Реакция может быть также записана в виде ионного уравнения, содержащего катионы $A^{z_A(+)}$ и $B^{z_B(+)}$ в расплаве соли



Как показали Герасименко [105—107, 109], Темкин [368, 302] и Чипмен и Ченг [48], вследствие сравнительно высокой электрической (ионной) проводимости большинства соляных расплавов, статистически независимыми составляющими следует считать скорее ионы, нежели молекулы. Так молекулы «NaCl» не существуют ни в жидком, ни в твердом хлористом натрии. В твердом хлористом натрии каждый ион натрия имеет ближайшими соседями на одинаковых расстояниях шесть ионов хлора, а каждый ион хлора — шесть ионов натрия. Качественно жидкий хлористый натрий имеет аналогичное строение, однако имеют место большие колебания координационного числа. Сказанное относится и к случаю твердых и жидких растворов.

В концентрированных растворах определение парциальных молярных свободных энергий электрически заряженных составляющих принципиально невозможно, так как при всяком обратимом процессе каждый макроскопический элемент объема должен оставаться электрически нейтральным и, таким образом, перенос только одного вида заряженных частиц из одной фазы в другую не может быть осуществлен.

В дальнейшем термодинамический анализ равновесий, включающих соляные расплавы, основывается на парциальных молярных свободных энергиях или активностях электрически нейтральных «компонентов». Представление об оксидах или галогенидах как о компонентах предполагает, что система может быть построена из этих компонентов, но не связано с допущением, что оксидные или галогенидные молекулы присутствуют в определенных концентрациях. Для термодинамического рассмотрения вопроса между молекулярным и ионным представлениями о строении соляного расплава нет принципиальных противоречий. Однако при рассмотрении разбавленных растворов на базе статистической механики могут возникнуть расхождения. Например, в случае, когда шлак содержит малые количества Cr_2O_3 , ионы хрома Cr^{3+} должны рассматриваться как частицы статистически не зависимые. Из этих соображений формула окиси хрома пишется как $\text{CrO}_{1,5}$, как уже упоминалось выше, и таким образом активность $\text{CrO}_{1,5}$ становится пропорциональной концентрации.

Если металлическая фаза кроме компонентов A и B содержит также X , возникают осложнения. Например в железном сплаве, находящемся в равновесии со шлаком, имеется некоторое количество растворенного кислорода. Имеются, кроме того, системы, у которых солевая фаза не может быть построена из двух компонентов $A(X)$ и $B(X)$ при определенном отношении металла к неметаллу и, вместо этого, имеет избыток или недостаток неметалла X из-за переменных валентностей металлических ионов. Например в шлаках, находящихся в равновесии с железными сплавами, имеются переменные количества двух- и трехвалентных ионов железа. В расплавах CdCl_2 , находящихся в равновесии с металлическим кадмием или кадмиевыми сплавами, обнаружен некоторый избыток кадмия по отношению к стехиометрической пропорции $\text{Cd} : \text{Cl} = 1 : 2$ (образование субхлоридов). Оба эти осложнения при дальнейшем изложении не принимаются во внимание, поскольку эти равновесия имеют второстепенное значение.

Если считать газовую фазу идеальной, то парциальные давления в выражении закона действия масс могут быть применены даже в том случае, когда металлическая или солевая фазы не являются идеальными. Поскольку согласно гл. I, п. 7 активности в растворе пропорциональны парциальным давлениям компонентов, классическая форма закона действия масс, содержащая актив-

ности компонентов (или произведения молярных долей на коэффициенты активности), является вполне строгой. Отсюда

$$\frac{(a'_B)^{1/z_B} (a''_{A(X)})^{1/z_A}}{(a'_A)^{1/z_A} (a''_{B(X)})^{1/z_B}} = \frac{(x'_B)^{1/z_B} (x''_{A(X)})^{1/z_A}}{(x'_A)^{1/z_A} (x''_{B(X)})^{1/z_B}} \times \frac{(f'_B)^{1/z_B} (f''_{A(X)})^{1/z_A}}{(f'_A)^{1/z_A} (f''_{B(X)})^{1/z_B}} = K. \quad (\text{VII-4})$$

В этом уравнении a'_A и a'_B — активности металлов A и B в металлической фазе (индекс $'$) и $a''_{A(X)}$ и $a''_{B(X)}$ — активности соединений в солевой фазе (индекс $''$). Аналогичные обозначения выбраны для молярных долей (x'_A и т. д.) и коэффициентов активности (f'_A и т. д.). K — константа действия масс. Обычно представляется удобным исключить дробные показатели в (VII-4) путем возведения уравнения в соответствующую степень. Активности веществ, стоящих в правой части стехиометрического уравнения, пишутся в числителе выражения константы равновесия, а активности веществ, стоящих в левой части, пишутся в знаменателе.

Необходимо остановиться на следующих специальных случаях.

1. Металлическая фаза, так же как и солевая ведут себя практически аналогично идеальным растворам. Особенно простым является случай $z_A = z_B$. Тогда закон действия масс имеет вид

$$\frac{x'_B}{1 - x'_B} \frac{1 - x''_{B(X)}}{x'_{B(X)}} = K', \quad (\text{VII-5})$$

где K' — сокращенное обозначение для $K^{z_A} = K^{z_B}$. Взаимозависимые равновесные величины x'_B и $x''_{B(X)}$ могут быть определены из графика (рис. 37). Если $K' = 1$, то $x'_B = x''_{B(X)}$. Чем больше K' отличается от единицы, тем больше приближается кривая к углу системы координат (см. кривые I и V на рис. 37).

2. Для неидеального поведения фаз, участвующих в равновесии, при условии $z_A = z_B$ кривая по своей форме бывает часто похожа на кривые рис. 37. Если $K' \ll 1$, кривая отвечает типу I на рис. 37 и состоит в основном из двух частей, что действительно также для $z_A \neq z_B$.

а) Одна часть кривой отвечает равновесию между расплавом соли и разбавленным раствором B в A (металлическая фаза), т. е. $x'_B \ll 1$ и $x'_A \approx 1$, что означает $f'_A \approx 1$ и $f'_B \approx f'_B^\circ$ (предельное зна-

чение для $x'_B = 0$). Соответствующим выражением закона действия масс будет

$$(x'_B)^{1/z_B} \frac{(x''_{A(X)})^{1/z_A}}{(x''_{B(X)})^{1/z_B}} \frac{(f''_{A(X)})^{1/z_A}}{(f''_{B(X)})^{1/z_B}} \approx \frac{K}{(f'_B)^{1/z_B}}. \quad (\text{VII-6})$$

В этом случае отклонение от идеального закона действия масс в значительной степени определяется концентрационными зависимостями коэффициентов активности в солевом расплаве, по-

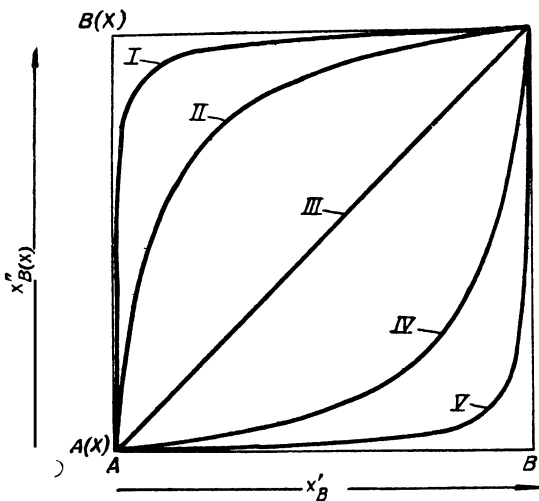


Рис. 37. Равновесные молярные доли $x''_{B(X)}$ солевого расплава в функции молярной доли сплава x'_B согласно (VII-5) для идеальных растворов и одинаковых валентностей металлов А и В:

I - $K' = 0,01$; II - $K' = 0,1$; III - $K' = 1$;
IV - $K' = 10$; V - $K' = 100$

скольку предельное значение коэффициента активности f''_B для металлической фазы входит в качестве постоянной в правую часть (VII-6). Кербер указал, что этот предельный случай для шлаковых равновесий в металлургии особенно важен в связи с тем, что общей целью производственного процесса является получение одного из металлов по возможности в чистом виде.

б) Другая часть кривой относится к равновесию между металлической фазой и разбавленным раствором $A(X)$ в $B(X)$ (расплав соли), т. е. $x''_{A(X)} \ll 1$ и $x''_{B(X)} \approx 1$, откуда $f''_{A(X)} \approx f''_{A(X)}$ (предельное

значение для $x''_{A(X)} = 0$ и $f''_{B(X)} \approx 1$. Здесь для закона действия масс имеем выражение

$$\frac{(x'_B)^{1/z_B} (f'_B)^{1/z_B}}{(x'_A)^{1/z_A} (f'_A)^{1/z_A}} x''_{A(X)} \approx \frac{K}{(f''_{A(X)})^{1/z_A}}. \quad (\text{VII-7})$$

В этом случае отклонение от идеального закона действия масс в основном определяется концентрационными зависимостями коэффициентов активности в металлической фазе, так как предельное значение коэффициента активности $f''_{A(X)}$ для расплава соли входит в качестве константы в правую сторону (VII-7).

3. При одновременном избытке одного из компонентов как в металлической, так и в солевой фазах получают дальнейшие упрощения.

а) Это условие всегда соблюдается на крайних концах кривой равновесия. В начальной части кривой (см. рис. 37, внизу слева) имеется большой избыток A в металлической фазе и, соответственно, большой избыток A (X) в солевой фазе, т. е. $x'_A \approx 1$ и $x''_{A(X)} \approx 1$. Тогда коэффициенты активности металла A в металлической фазе и соединения A (X) в расплаве соли могут быть приняты равными единице; кроме того для малых концентраций могут быть приняты предельные коэффициенты активности, т. е. f'_B для металла B и $f''_{B(X)}$ для соединения B (X). Эти последние величины являются постоянными и поэтому помещаются в правой части уравнения. В этом случае условия равновесия принимают форму идеального закона действия масс

$$\frac{x'_B}{x''_{B(X)}} \approx (K)^{z_B} \frac{f''_{B(X)}}{f'_B} \quad (x'_B \ll 1; x''_{B(X)} \ll 1). \quad (\text{VII-8})$$

Примеры рассматриваются в гл. VII, п. 5.

б) В случае равновесия между относительно неблагородным металлом B и относительно благородным металлом A равновесие сдвинуто в сторону левой части уравнения (VII-2). Практический интерес часто представляет лишь верхний левый угол кривой равновесия I на рис. 37. Тогда $x'_A \approx 1$ и $x''_{B(X)} \approx 1$ или $x'_B \ll 1$ и $x''_{A(X)} \ll 1$. В этом случае условие равновесия принимает вид идеального закона действия масс

$$(x'_B)^{1/z_B} (x''_{A(X)})^{1/z_A} \approx \frac{K}{(f'_B)^{1/z_B} (f''_{A(X)})^{1/z_A}}. \quad (\text{VII-9})$$

4. Общее условие равновесия может быть также упрощено, если имеется большое количество инертного вещества в металли-

ческой или солевой фазе. Это инертное вещество принимает на себя роль растворителя, и для этой фазы практически становится возможным применение законов идеальных разбавленных растворов.

а) Допустим, что в металлической (но не в солевой) фазе имеется большой избыток третьего, относительно благородного металла. Можно, в частности, сослаться на равновесие $Pb + SnCl_2 = Sn + PbCl_2$ с добавкой висмута (см. гл. VII, п. 5). Третий металл играет роль растворителя, так что для металлов A и B в металлической фазе практически можно применять законы разбавленных растворов. После подстановки предельных значений коэффициентов активности металлов A и B в разбавленном растворе с третьим металлом — растворителем, получаем

$$\frac{(x'_B)^{1/z_B}}{(x'_A)^{1/z_A}} \frac{(x''_A(x))^{1/z_A}}{(x''_B(x))^{1/z_B}} \frac{(f''_A(x))^{1/z_A}}{(f''_B(x))^{1/z_B}} = K \frac{(f'^o_A)^{1/z_A}}{(f'^o_B)^{1/z_B}}. \quad (VII-10)$$

Отклонения от идеальности определяются поэтому только концентрационными зависимостями коэффициентов активности в солевом расплаве.

б) Пусть в солевой фазе имеется большой избыток соли третьего, сравнительно неблагородного металла, причем в металлической фазе этот металл отсутствует. Примером может служить равновесие $Pb + SnCl_2 = Sn + PbCl_2$ при добавке хлоридов щелочных металлов (см. гл. VII, п. 5). После подстановки предельных значений коэффициентов активности соединений $A(X)$ и $B(X)$ в разбавленном растворе с соединением третьего металла, являющимся растворителем, получаем

$$\frac{(x'_B)^{1/z_B}}{(x'_A)^{1/z_A}} \frac{(f'_B)^{1/z_B}}{(f'_A)^{1/z_A}} \frac{(x''_A(x))^{1/z_A}}{(x''_B(x))^{1/z_B}} = K \frac{(f''_B(x))^o^{1/z_B}}{(f''_A(x))^o^{1/z_A}}. \quad (VII-11)$$

В этом случае отклонения от идеальности определяются только концентрационными зависимостями в металлической фазе.

Даже если условия соблюдения идеального закона действующих масс не выполнены, из экспериментальных данных часто подсчитывают «концентрационное отношение». В соответствии с (VII-4) концентрационное отношение для $z_A = z_B$ определяется как

$$C' = \frac{x_B x''_A(x)}{x'_A x''_B(x)} = K' \frac{f'_A f''_B(x)}{f'_B f''_A(x)}. \quad (VII-12)$$

Специальный интерес представляет исследование изменения концентрационного отношения во всем интервале концентраций.

Из (VII-4) и (VII-12) следует

$$\lim \left\{ \begin{array}{l} x'_B \rightarrow 0; \quad f'_A = 1; \quad f'_B = f''_B \\ x''_{B(x)} \rightarrow 0; \quad f''_{A(x)} = 1; \quad f''_{B(x)} = f''_{B(x)} \end{array} \right\} C' = K' \frac{f''_{B(x)}}{f''_B}. \quad (\text{VII-13})$$

$$\lim \left\{ \begin{array}{l} x'_A \rightarrow 0; \quad f'_A = f''_A; \quad f'_B = 1 \\ x''_{A(x)} \rightarrow 0; \quad f''_{A(x)} = f''_{A(x)}; \quad f''_B = 1 \end{array} \right\} C' = K' \frac{f''_A}{f''_{A(x)}}. \quad (\text{VII-14})$$

Отсюда получаем для отношения «концентрационных отношений» между крайними пределами $x'_B = 0$ и $x'_B = 1$, т. е. $x'_A = 0$,

$$\frac{C' (x'_A \rightarrow 0)}{C' (x'_B \rightarrow 0)} = \frac{f''_A f''_B}{f''_{A(x)} f''_{B(x)}}. \quad (\text{VII-15})$$

Числовые значения для специального случая даются в гл. VII, п. 5 (VII-65).

Особые соотношения для концентрационной зависимости величины C появляются в случае, когда решающую роль играет концентрационная зависимость коэффициентов активности или в одной только металлической фазе или, наоборот, только лишь в солевой фазе.

Для случаев 2б (VII-7) и 4б (VII-11) отклонения от идеального закона действующих масс вызываются концентрационной зависимостью коэффициента активности только в металлической фазе. Здесь

$$C = \frac{(x'_B)^{1/z_B} (x''_{A(x)})^{1/z_A}}{(x'_A)^{1/z_A} (x''_{B(x)})^{1/z_B}} = \frac{(f'_A)^{1/z_A}}{(f'_B)^{1/z_B}} \text{const.} \quad (\text{VII-16})$$

После логарифмирования и дифференцирования имеем

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x'_B} = \frac{1}{z_A} \frac{\partial \ln f'_A}{\partial x'_B} - \frac{1}{z_B} \frac{\partial \ln f'_B}{\partial x'_B}. \quad (\text{VII-17})$$

Сочетая (VII-17) с уравнением Гиббса — Дюгема

$$(1 - x'_B) \frac{\partial \ln f'_A}{\partial x'_B} + x'_B \frac{\partial \ln f'_B}{\partial x'_B} = 0, \quad (\text{VII-18})$$

получим

$$\frac{\partial \ln f'_A}{\partial x'_B} = \frac{z_A z_B x'_B}{z_A x'_A + z_B x'_B} \frac{\partial \ln C}{\partial x'_B}, \quad (\text{VII-19})$$

$$\frac{\partial \ln f'_B}{\partial x'_B} = - \frac{z_A z_B (1 - x'_B)}{z_A x'_A + z_B x'_B} \frac{\partial \ln C}{\partial x'_B}. \quad (\text{VII-20})$$

Интегрирование дает

$$\ln f'_A = \frac{z_A z_B x'_B}{z_A x'_A + z_B x'_B} \ln C - \int_0^{x'_B} (\ln C) \frac{z_A^2 z_B}{[z_A (1 - x'_B) + z_B x'_B]^2} dx'_B; \quad (\text{VII-21})$$

$$\ln f'_B = - \frac{z_A z_B (1 - x'_B)}{z_A x'_A + z_B x'_B} \ln C - \int_1^{x'_B} (\ln C) \frac{z_A z_B^2}{[z_A (1 - x'_B) + z_B x'_B]^2} dx'_B, \quad (\text{VII-22})$$

где коэффициенты активности сплава f'_A и f'_B могут быть вычислены, если известна концентрационная зависимость для C . Особенно простые выражения получаем при $z_A = z_B$. Эти уравнения до настоящего времени не нашли применения. Следует считать целесообразным такое построение дальнейших экспериментов, при котором можно было бы использовать (VII-21) и (VII-22).

Величины $\ln f'_A$ и $\ln f'_B$ в некоторых случаях могут быть выражены первыми членами общего ряда разложения в гл. II, п. 5 (II-53) и (II-54):

$$\ln f'_A = \frac{1}{2} \alpha'_2 (1 - x'_A)^2, \quad (\text{VII-23})$$

$$\ln f'_B = \frac{1}{2} \alpha'_2 (1 - x'_B)^2. \quad (\text{VII-24})$$

Для $z_A = z_B$ из (VII-16) получаем

$$z_A \ln C = \frac{1}{2} \alpha'_2 (2x'_B - 1) + z_A \ln C (x'_B = 0,5). \quad (\text{VII-25})$$

При упомянутых выше условиях следует ожидать линейной зависимости логарифма концентрационного отношения в металлической фазе. Постоянная $\frac{1}{2} \alpha'_2$, полученная непосредственно из углового коэффициента на графике зависимости C от x'_B , может быть использована для вычислений коэффициентов активности.

С другой стороны, для особых случаев 2а (VII-6) и 4а (VII-10) отклонения от идеальности обусловлены исключительно концен-

трационными зависимостями коэффициентов активности в солевом расплаве

$$C = \frac{[f''_{B(x)}]^{1/z_B}}{[f''_{A(x)}]^{1/z_A}} \text{ const.} \quad (\text{VII-26})$$

После логарифмирования и дифференцирования имеем

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x''_B(x)} = \frac{1}{z_B} \frac{\partial \ln f''_{B(x)}}{\partial x''_B(x)} - \frac{1}{z_A} \frac{\partial \ln f''_{A(x)}}{\partial x''_B(x)}. \quad (\text{VII-27})$$

При помощи операций, аналогичных приведенным выше, получают следующие интегральные выражения для подсчета коэффициентов активности солевого расплава, если известны изменения концентрационного отношения в функции $x''_{B(x)}$:

$$\begin{aligned} \ln f''_{A(x)} = & - \frac{z_A z_B x''_B(x)}{z_A x''_A(x) + z_B x''_B(x)} \ln C + \\ & + \int_0^{x''_B(x)} (\ln C) \frac{z_A^2 z_B}{[z_A (1 - x''_B(x)) + z_B x''_B(x)]^2} dx''_B(x); \end{aligned} \quad (\text{VII-28})$$

$$\begin{aligned} \ln f''_{B(x)} = & \frac{z_A z_B (1 - x''_B(x))}{z_A x''_A(x) + z_B x''_B(x)} \ln C + \\ & + \int_1^{x''_B(x)} (\ln C) \frac{z_A z_B^2}{[z_A (1 - x''_B(x)) + z_B x''_B(x)]^2} dx''_B(x). \end{aligned} \quad (\text{VII-29})$$

В некоторых случаях концентрационные зависимости для солевых расплавов могут быть приближенно представлены уравнениями, аналогичными (VII-23) и (VII-24)

$$\ln f''_{A(x)} = \frac{1}{2} \alpha''_2 (1 - x''_A(x))^2, \quad (\text{VII-30})$$

$$\ln f''_{B(x)} = \frac{1}{2} \alpha''_2 (1 - x''_B(x))^2. \quad (\text{VII-31})$$

Для $z_A = z_B$ получаем

$$z_A \ln C = - \frac{1}{2} \alpha''_2 (2x''_B(x) - 1) + z_A \ln C (x''_B(x) = 0,5). \quad (\text{VII-32})$$

При упомянутых выше условиях следует ожидать линейной зависимости концентрационного отношения от молярной концентрации в солевом расплаве.

2. Измерение активности в солевых расплавах

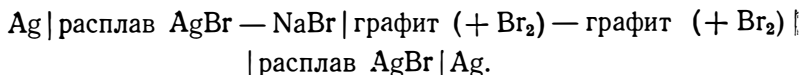
Различные методы измерения активностей в металлических фазах обсуждались в гл. VI, п. 1—5. Активности в солевых расплавах и других неметаллических растворах могут быть определены в принципе аналогичными методами.

1. *Измерения парциального давления* по Еллинеку и сотрудникам [89, 129, 142] и Кангро и Виккингу [156]. Измерения проводились методом газа-носителя. Допущениями, лежащими в основе метода, являются идеальное поведение газовой фазы и отсутствие промежуточных соединений. Однако согласно Грейнеру и Еллинеку [89], эти допущения в некоторых случаях не оправдываются, на что указывают отклонения кажущихся активностей от требований уравнения Гиббса—Дюгема. Над расплавами $PbCl_2 - PbBr_2$ имеются вероятно кроме молекул $PbCl_2$ и $PbBr_2$ также и молекулы $PbBrCl$.

Подобные же явления могут иметь место над расплавами $PbCl_2 - PbI_2$ и $CdCl_2 - CdBr_2$. Отклонения в системе $PbI_2 - CuI$ не могут быть объяснены достаточно просто.

Коллоу [40,41] определил из скоростей испарения активности щелочных оксидов и PbO в расплавах с кремнеземом в качестве второго компонента. С помощью уравнения Гиббса—Дюгема были вычислены активности кремнезема.

2. *Измерения э. д. с. двойных концентрационных элементов* согласно Гильдебранду, Селстрому и сотрудникам [121, 122, 125, 297—301]. Для определения активности $AgBr$ в расплавах $AgBr - NaBr$ измеряется э. д. с. \mathcal{E} следующего двойного элемента:



При прохождении одного фарадея один эквивалент $AgBr$ переносится из чистого расплава $AgBr$ в расплав $AgBr - NaBr$. Относительная парциальная молярная свободная энергия на эквивалент $AgBr$ в расплаве $AgBr - NaBr$ будет $-F\mathcal{E}$.

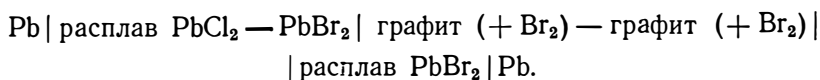
При этом действительно следующее общее уравнение:

$$(1/z_A) F_{A(X)}^{M(A)} = -F \mathcal{E}_{\text{двойного элемента}} \quad (\text{VII-33})$$

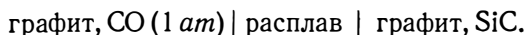
Измерения этого типа можно считать тождественными определениям активности в металлических растворах, описанных в гл. VI, п. 2. Требования, перечисленные в гл. VI, п. 2, должны

быть удовлетворены и в настоящем случае; в особенности это существенно в отношении условия ионного характера проводимости солевого расплава, т. е. соблюдения законов Фарадея. Один из металлических компонентов должен быть значительно более благородным, чем другие (например, Ag по сравнению с Na), так что более благородный металл может быть введен в солевой раствор в качестве электрода, не вызывая изменений концентрации из-за обменных реакций (см. гл. VII, п. 5).

Подобным образом можно определить активность $PbBr_2$ в расплавах $PbBr_2-PbCl_2$, измеряя э. д. с. следующего двойного элемента:



Ченг и Дерджи [44] вычислили активность окиси кремния в расплавах $CaO-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ из электродвижущей силы элемента



До настоящего времени для реакции у электродов имеются лишь предположительные уравнения. Использование данных, полученных из измерений э. д. с. этого элемента, требует дальнейших обоснований.

3. *Восстановительные равновесия, включающие газовую фазу и чистый металл.* Примером реакции этого типа может служить уравнение: Fe (чистое) + $H_2O = H_2 + FeO$ (в твердом растворе с MgO), изученное Шенком и сотрудниками [317, 319, 321—325, 328]. Количественные данные пока отсутствуют. Этот метод аналогичен определениям активности в металлических растворах путем измерений равновесий с чистыми оксидами, сульфидами и т. д. (см. гл. VI, п. 3).

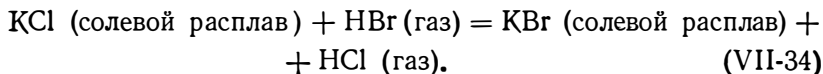
4. *Термодинамический расчет кривых ликвидуса на диаграммах состояния.* Этот метод может применяться для солевых расплавов, находящихся в равновесии с твердыми солевыми фазами постоянного состава (см. гл. IV, п. 2). Рей [288] рассчитал диаграммы состояния систем с окисью кремния и такими оксидами, как Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , FeO и MnO .

5. *Измерения равновесий обменных реакций с сосуществующими металлическими фазами.* Если коэффициенты активности металлической фазы равны единице или постоянны, коэффициенты активности солевой фазы могут быть вычислены с помощью (VII-28) и (VII-29). Более общие уравнения могут быть получены для случая когда коэффициенты активности металлической фазы являются известными функциями состава. Кроме того Лоренц сделал расчет обменного равновесия, введя специальные функции для коэффи-

циентов активности как металлического сплава, так и расплава солей, в соответствии с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса (см. гл. VII, п. 5). Имеются также методы для специального случая, когда соединения в солевом расплаве имеют один и тот же катион, но различные анионы, например KCl и KBr.

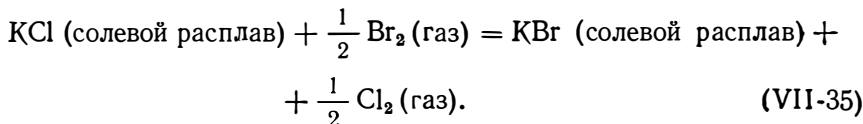
б. Измерения равновесия обменной реакции анионов с газовой фазой по Еллинеку и др. [142, 144, 148, 149, 334].

а) Равновесия с галоидоводородными соединениями, например

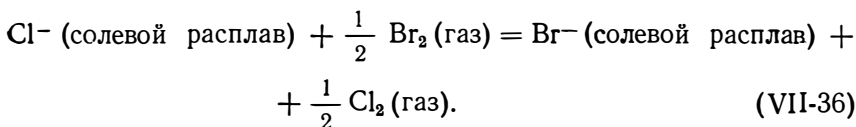


Если применимость идеального закона действия масс экспериментально подтверждена, то можно считать поведение солевого расплава практически идеальным, поскольку газовую фазу следует рассматривать как идеальную. Отклонения от идеального закона действия масс дают отношение коэффициентов активности. Коэффициенты активности для отдельных веществ могут быть получены способом аналогичным (VII-28) и (VII-29).

б) Равновесия с галоидами, например



Эта реакция может быть записана также в виде ионного уравнения



Здесь действительны те же замечания, что в а), при условии, когда в газовой фазе учитывается равновесие $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{BrCl}$. Экспериментально установлено, что идеальный закон действия масс приблизительно оправдывается:

$$\frac{x''_{\text{KBr}}}{x''_{\text{KCl}}} \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \text{const}. \quad (\text{VII-37})$$

Согласно этим исследованиям приближения к идеальному поведению встречаются часто, в особенности, если в реакции участвуют ионы одного типа с одинаковой валентностью и одинаковыми числами электронов внешних оболочек, что отвечает одному порядку величины как сил Ван-дер-Ваальса, так и поляризационных

эффектов. Примерами служат растворы галоидных соединений щелочных металлов и система $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ (табл. 13). Однако Кангро и Виккинг [156] указывают на заметные отклонения от идеальности в системе $\text{Cl} - \text{NaCl}$.

Таблица 13

Примеры приблизительно идеальных растворов расплавленных солей

| Система | Температура °C | Экспериментальный метод | Источники |
|-----------------------------|-------------------|---|-----------|
| $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ | 500 | Равновесие $\text{AgBr} + \frac{1}{2} \text{Cl} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{Br}$ | 334 |
| $\text{KCl} - \text{KBr}$ | 1250 | Измерение парциальных давлений Равновесие $\text{KCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{KBr} +$ $+ \text{HCl}$ | 129 |
| $\text{KCl} - \text{KBr}$ | 765 и 850 | | 149 |
| $\text{KCl} - \text{KBr}$ | 800 | Равновесие $\text{KCl} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{KBr} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ | 334 |
| $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ | 1250 | Измерение парциальных давлений Равновесие $\text{NaCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{HCl}$ | 129 |
| $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ | 850 и 950 | | 149 |
| $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ | 500 | Равновесие $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{NaBr} + \frac{1}{2} \text{NaCl}$ | 334 |
| $\text{KCl} - \text{KI}$ | 1180 | Измерение парциальных давлений | 89 |
| $\text{NaCl} - \text{NaI}$ | 1180 | | 89 |
| $\text{KCl} - \text{NaCl}$ | 1180 | | 89 |
| $\text{KCl} - \text{NaCl}$ | 1250 | | 129 |
| $\text{KBr} - \text{NaBr}$ | 1250 | | 129 |
| $\text{KI} - \text{NaI}$ | 1180 | | 89 |

Смеси щелочных галогенидов с галоидными соединениями серебра обнаруживают отчетливое отклонение от идеального поведения (табл. 14).

Таблица 14

Коэффициенты активности AgBr , растворенного в бромиде щелочных металлов между 500 и 600° по измерениям э. д. с. по Гильдебранду и Селстрому [122]

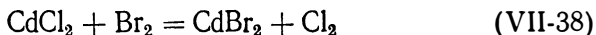
| Система | Интерполяционная формула |
|-----------------------------|--|
| $\text{AgBr} - \text{LiBr}$ | $RT \ln f_{\text{AgBr}} = + (1 - x_{\text{AgBr}})^2 \times 1880$ (кал) |
| $\text{AgBr} - \text{NaBr}$ | $RT \ln f_{\text{AgBr}} = + (1 - x_{\text{AgBr}})^2 \times 1050$ (кал) |
| $\text{AgBr} - \text{KBr}$ | $RT \ln f_{\text{AgBr}} = - (1 - x_{\text{AgBr}})^2 \times 1480$ (кал) |
| $\text{AgBr} - \text{RbBr}$ | $RT \ln f_{\text{AgBr}} = - (1 - x_{\text{AgBr}})^2 \times 2580$ (кал) |

Гильдебранд и Селстром [122] установили связь между этими отклонениями и ионными радиусами. Можно напомнить, что энергия решетки щелочных галогенидов может быть с достаточной точностью вычислена из сил кулоновского взаимодействия; однако энергия решетки галоидных соединений серебра значительно превышает таковую для галоидных соединений щелочных металлов из-за наличия значительной поправки на энергию вандерваальсовского притяжения и на поляризационные явления [36, 251—253].

Упомянутые выше простые реакции имеют место только у ионных соединений с отношением катионов к аниону 1 : 1. У смесей галогенидов с катионами различных валентностей следует ожидать существенных отклонений от идеального поведения (см. табл. 14). Соответствующие теплоты смешения в принципе аналогичны тепловым эффектам, сопровождающим смешение разбавленных водных растворов KCl и $BaCl_2$ и обусловленным различием ионных «атмосфер» вокруг одно- и двухвалентных ионов по теории Дебая—Гюккеля [57]. Система KCl — $PbCl_2$ была исследована Гильдебрандом и Руле [121] с помощью измерений э. д. с. С увеличением концентрации KCl коэффициент активности $PbCl_2$ оставался значительно меньшим единицы.

Отношение молярных концентраций катионов и анионов изменяется здесь от 1 : 1 для хлористого калия до 1 : 2 для хлористого свинца. Поэтому даже для абсолютно произвольного распределения число анионов вблизи катиона зависит от отношения $KCl/PbCl_2$. Таким образом, идеальное поведение всех расплавов, содержащих металлы с разными валентностями, по-видимому, невозможно. В связи с этим установленное исследованием Селстрома [298] практически идеальное поведение системы $AgCl$ — $PbCl_2$ является неожиданным.

Дальнейшие исследования были проведены на системах $PbCl_2$ — $PbBr_2$ и $CdCl_2$ — $CdBr_2$. Измерения э. д. с. были выполнены Селстромом и Гильдебрандом [299]. Равновесия обмена галоидов были изучены Шютца [344]. Стехиометрическое уравнение

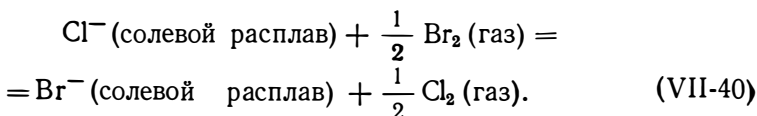


приводит к следующему выражению идеального закона действия масс:

$$\frac{x''_{CdBr_2} p_{Cl_2}}{x''_{CdCl_2} p_{Br_2}} = \text{const.} \quad (VII-39)$$

Согласно Шютца [344], левая сторона (VII-39) не является постоянной. Однако стехиометрическое уравнение (VII-38), по-видимому, является неточным, поскольку расплав диссоциирован на ионы и поэтому анионы при статистическом анализе должны рас-

смагиваться как независимые частицы. Правильной формой стехиометрического уравнения будет



Это уравнение идентично со стехиометрическим уравнением (VII-36), приведенным выше для расплавов $\text{KCl} - \text{KBr}$. В случае идеального поведения условие равновесия должно быть аналогичным условием для реакции (VII-36), т. е.

$$\frac{x_{\text{CdBr}_2}''}{x_{\text{CdCl}_2}''} \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \text{const.} \quad (\text{VII-41})$$

Измерения Шютца [334] на системе $\text{CdCl}_2 - \text{CdBr}_2$ находятся в согласии с этой формулой. Из измерений э. д. с. Селстрема и Гильдебранда [299] на системе $\text{PbCl}_2 - \text{PbBr}_2$ следует, что смесь Cl^- и Br^- с Pb^{++} как катионом не является вполне идеальной. Шютца [334] подтвердил эти измерения активности исследованиями равновесий галогидного обмена.

Яндер и Герман [133] изучали равновесия сплавов Al-Na с расплавами, содержащими AlF_3 и NaF . Их данные указывают на значительное отклонение от идеальности при достижении пропорции $\text{AlF}_3 : \text{NaF} = 1:3$. Это можно качественно объяснить, предположив при избытке NaF существование в расплаве комплексов AlF_6^{3-} ; при малых содержаниях NaF могут присутствовать свободные ионы Al^{3+} или другие комплексы, например AlF_3 или Al_2F_6 .

Далее, на основании изучения равновесий между сплавами и оксидами или силикатами, можно сделать заключение, что идеальное поведение встречается наиболее часто, хотя точность таких утверждений не очень велика в связи с экспериментальными трудностями. В общем, активности в солевых оксидных и, в особенности, в силикатных расплавах изучены еще недостаточно.

3. Измерение электродвижущих сил как основа вычисления констант равновесия

Общее условие равновесия для реакции (VII-2) получается приравниванием сумм парциальных молярных свободных энергий участвующих в реакции веществ слева и справа соответственно:

$$(1/z_A) \bar{F}'_A + (1/z_B) \bar{F}''_{B(x)} = (1/z_B) \bar{F}'_B + (1/z_A) \bar{F}''_{A(x)}. \quad (\text{VII-42})$$

В (VII-42) парциальная молярная свободная энергия каждого реагента может быть написана в виде суммы парциальной молярной

свободной энергии реагента в чистом виде и соответствующей относительной парциальной молярной свободной энергии. Далее, молярные свободные энергии металлов в чистом виде можно приравнять нулю, а молярные свободные энергии чистых соединений $A(X)$ и $B(X)$ принять равными их «свободным энергиям образования» $\Delta F_{A(X)}^\circ$ и $\Delta F_{B(X)}^\circ$. Тогда

$$\begin{aligned} & (1/z_A) F_A^{M(')} + (1/z_B) [\Delta F_{B(X)}^\circ + F_{B(X)}^{M(')}] = \\ & = (1/z_B) F_B^{M(')} + (1/z_A) [\Delta F_{A(X)}^\circ + F_{A(X)}^{M(')}]. \end{aligned} \quad (\text{VII-43})$$

Согласно (I-43) относительные парциальные молярные свободные энергии могут быть заменены выражениями вида $RT \ln a_i$.

Отсюда получается закон действия масс с активностями вместо концентраций

$$\frac{(a'_B)^{1/z_B} (a''_{A(X)})^{1/z_A}}{(a'_A)^{1/z_A} (a''_{B(X)})^{1/z_B}} = K, \quad (\text{VII-44})$$

где

$$K = \exp \left[- \frac{(1/z_A) \Delta F_{A(X)}^\circ - (1/z_B) \Delta F_{B(X)}^\circ}{RT} \right]. \quad (\text{VII-45})$$

Уравнение (VII-45) может служить только для вычисления константы K общего закона действия масс в (VII-44). Постоянные выражения в правых сторонах (VII-6) до (VII-10) для специальных случаев могут быть подсчитаны как произведения общей постоянной K и предельных значений f_A° и т. д. различных коэффициентов активности для бесконечно разбавленных растворов.

Свободные энергии образования веществ $A(X)$ и $B(X)$ могут быть, в принципе, получены при помощи следующих методов.

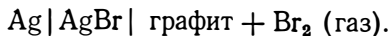
1. *Вычисление из теплоты образования по тепловой теореме Нернста.* Для точных вычислений необходимо знать теплоемкости от абсолютного нуля до требуемой температуры. В порядке приближения можно вместо свободных энергий образования пользоваться разностью между теплотами образования $\Delta H_{A(X)}^\circ$ и $\Delta H_{B(X)}^\circ$

$$K \approx \exp \left[- \frac{(1/z_A) \Delta H_{A(X)}^\circ - (1/z_B) \Delta H_{B(X)}^\circ}{RT} \right]. \quad (\text{VII-46})$$

2. *Измерение равновесий в газовой фазе,* например $\text{Ag} + \text{HBr} = \text{AgBr} + 1/2 \text{H}_2$ в сочетании с $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Br}_2 = \text{HBr}$.

3. *Измерение э. д. с. гальванического элемента* [211, 139, 139с, 287]. Свободная энергия образования AgBr может быть получена из

э. д. с. элемента



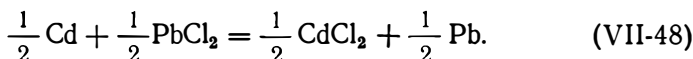
При прохождении количества электричества в один фарадей из чистых веществ образуется один моль AgBr . Тогда свободная энергия образования будет $-\mathcal{E}F$, где \mathcal{E} — э. д. с. элемента. Этот вывод может быть обобщен; свободная энергия образования на 1 эквивалент будет

$$(1/z_A) F_{A(X)}^\circ = -\mathcal{E}F. \quad (\text{VII-47})$$

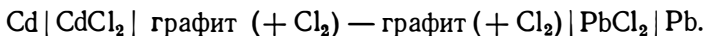
Для применения этого уравнения необходимо, чтобы проводимость солевого расплава была чисто ионной, т. е. соблюдался закон Фарадея.

4. Измерение э. д. с. элемента Даниеля [211, 360, 383, 319, 234, 233, 240, 278, 139, 131, 91, 293].

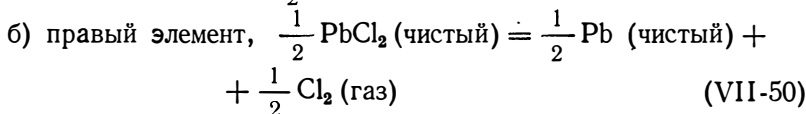
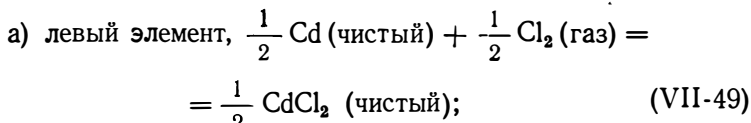
Разность между свободной энергией образования, приходящаяся на эквиваленты чистых веществ $A(X)$ и $B(X)$, может быть также получена непосредственно из э. д. с. двойного элемента, а приблизительно — из э. д. с. элемента Даниеля. В качестве иллюстрации рассмотрим реакцию



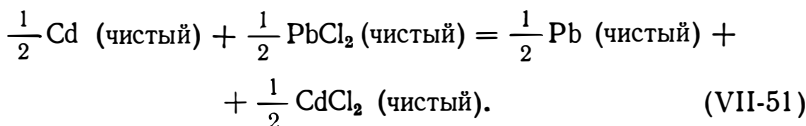
Представим двойной элемент



После прохождения одного фарадея происходят следующие реакции:



Суммарная реакция:



Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \Delta F_{\text{CdCl}_2}^\circ - \frac{1}{2} \Delta F_{\text{PbCl}_2}^\circ &= (1/z_A) \Delta F_{A(X)}^\circ - \\ - (1/z_B) \Delta F_{B(X)}^\circ &= -\mathcal{E} (\text{двойного элемента}) F, \end{aligned} \quad (\text{VII-52})$$

где $A(X)$ — соединение из правой части, а $B(X)$ — из левой части общего стехиометрического уравнения (VII-2).

Если опустить два галоидных электрода и выполнить соединение при помощи жидкостей $CdCl_2|PbCl_2$, то получается элемент Даниеля

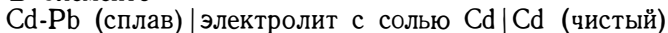


При пропускании одного фарадея процесс будет приблизительно таким же, как и по (VII-51), однако не вполне, так как вещество переносится также через жидкий контакт $CdCl_2|PbCl_2$ путями, которые трудно проанализировать. Поэтому э. д. с. элемента Даниеля лишь приблизительно равна э. д. с. двойного элемента и для свободной энергии возможен лишь приблизительный подсчет

$$(1/z_A) F_{A(X)}^\circ - (1/z_B) \Delta F_{B(X)}^\circ \approx - \mathcal{E} (\text{элемента Даниеля}) F. \quad (\text{VII-53})$$

Можно предложить и другое истолкование. В э. д. с. двойного элемента играет роль разность потенциалов на границе фаз: графит ($+Cl_2$) по отношению к $CdCl_2$ и $PbCl_2$ соответственно, тогда как в элементе Даниеля участвует диффузионный потенциал на границе жидкостей $CdCl_2|PbCl_2$. Эти две величины потенциала равны лишь приблизительно, хотя разница между ними в общем невелика, на что указывают многие экспериментальные исследования [219, 233, 240, 278]. Однако для элементов Даниеля со стеклянными мембранами, помещенными между двумя солевыми расплавами, получаются большие различия [361, 91]. Всюду, где это возможно, разности свободных энергий образования должны подсчитываться точно по величине э. д. с. двойных элементов.

Описанные выше элементы содержат фазы чистых веществ и поэтому дают изменение свободной энергии для реакции между чистыми фазами. Возможны также измерения э. д. с. с растворами компонентов. В частности, как уже упоминалось, относительные парциальные молярные свободные энергии или коэффициенты активности металлических фаз (гл. VI, п. 2) и солевых расплавов (гл. 7, п. 2) могут быть определены из измерений э. д. с. Эти методы не могут быть применены к рассматриваемой задаче по следующим причинам. В элементе



на левом электроде идет реакция вытеснения свинца кадмием до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие $Cd + Pb\text{-соль} = Pb + Cd\text{-соль}$. В принципе, путем правильного выбора аниона и других составляющих электролита равновесие может быть смещено в такой степени, что побочные реакции будут практически исключены. Однако такая возможность является ограниченной. Табл. 15 иллюстрирует влияние аниона на равновесие K^+ (солевой расплав) + Na (сплав) = Na^+ (солевой расплав) + K (сплав).

Таблица 15

Равновесие между K-Na сплавами и жидкими солями по Ринку [291]

| Реакция | Температура, °C | Константы равновесия |
|-----------------------|-----------------|----------------------|
| $K + NaF = Na + KF$ | 1000 | 0,29 |
| $K + NaCl = Na + KCl$ | 900 | 11,5 |
| $K + NaBr = Na + KBr$ | 800 | 28,9 |
| $K + NaI = Na + KI$ | 800 | 56,3 |

Дальнейшие данные были систематизированы Тамманом и фон Самсон-Гиммельштейна [362].

Вместо описанного выше может быть рассмотрен следующий двойной элемент:

| сплав | солевой расплав | графит — графит | чистая соль | чистый металл |
|-----------------------------|---|--------------------------|-------------|---------------|
| $A + B$ ($x'_A; x'_B$) | $A(X) + B(X)$ ($x''_{A(X)}; x''_{B(X)}$) | (+ X_2) (+ X_2) | $A(X)$ | A |

В этом элементе металлический сплав предполагается находящимся в полном равновесии с соевым расплавом. Считается, что компонент X , например хлор или бром, определяет потенциал графита как инертного электродного материала. После протекания одного фарадея слева направо, из металла A с молярной долей x'_A и неметалла X образуется в левой стороне элемента один эквивалент $A(X)$ с молярной долей $x''_{A(X)}$; в правом же элементе один эквивалент чистой соли $A(X)$ разлагается на чистый металл A и неметалл X . Из баланса свободной энергии в этом процессе следует

$$- \mathcal{E}_{II} F = (1/z_A) (F_{A(X)}^{M(\prime\prime)} - F_A^{M(\prime)}). \quad (\text{VII-54})$$

Кроме того может быть определена э. д. с. следующего двойного элемента:

| сплав | солевой расплав | графит — графит | чистая соль | чистый металл |
|-----------------------------|---|--------------------------|-------------|---------------|
| $A + B$ ($x'_A; x'_B$) | $A(X) + B(X)$ ($x''_{A(X)}; x''_{B(X)}$) | (+ X_2) (+ X_2) | $B(X)$ | B |

При прохождении одного фарадея через этот двойной элемент в левой его стороне протекают в основном те же реакции, что и в двойном элементе I. Поскольку предполагается полное термо-

динамическое равновесие между сплавом и соевым расплавом, приведенная выше схема химических процессов может быть заменена следующим термодинамически эквивалентным уравнением. В левом элементе один эквивалент соли $B(X)$ с молярной долей $x''_{B(X)}$ образуется из металла B с молярной долей x'_B и неметалла X , тогда как в правом элементе один эквивалент чистой соли $B(X)$ разлагается на чистый металл B и неметалл X . Из баланса свободной энергии следует

$$-\mathcal{E}_{II} F = (1/z_B) (F_{B(X)}^{M''} - F_B^{M''}). \quad (\text{VII-55})$$

Двойные элементы I и II не дают величин $F_A^{M''}$, $F_B^{M''}$, $F_{A(X)}^{M''}$ и $F_{B(X)}^{M''}$, но позволяют получить только некоторые разности, что показано в (VII-43).

Если $K \ll 1$, возможен полный термодинамический анализ, поскольку согласно данным гл. 7, п. 1 (случай 2) кривая равновесия типа I (см. рис. 37) может быть разделена на две части, для которых имеются специальные упрощающие условия.

а) Равновесие между соевым расплавом и разбавленным раствором B в A (металлическая фаза)

$$x'_A \approx 1; \quad F_A^{M''} \approx RT \ln x'_A \approx 0. \quad (\text{VII-56})$$

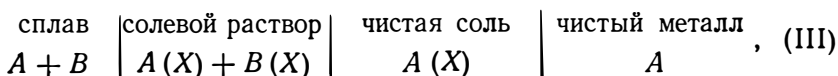
В этом случае измерения э. д. с. элемента I дают величину $F_{A(X)}^{M''}$, тогда как с помощью уравнений Гиббса—Дюгема можно вычислить $F_{B(X)}^{M''}$ в функции состава солевой фазы.

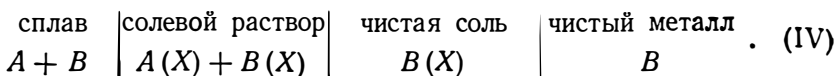
б) Равновесие между металлической фазой и разбавленным раствором $A(X)$ в $B(X)$

$$x''_{B(X)} \approx 1; \quad F_{B(X)}^{M''} \approx RT \ln x''_{B(X)} \approx 0. \quad (\text{VII-57})$$

Здесь измерения в элементе II дают $F_A^{M''}$, тогда как величина $F_B^{M''}$ в функции состава сплава может быть вычислена с помощью уравнений Гиббса—Дюгема.

В связи с тем, что использование галоидных электродов вызывает известные экспериментальные трудности, применяют соответствующие элементы Даниеля (III) и (IV). Эти элементы получают из двойных элементов (I) и (II), если исключить галоидные электроды и солевой расплав $A(X) + B(X)$ привести в контакт с чистыми солями $A(X)$ и $B(X)$ соответственно





Электродвижущие силы \mathcal{E}_{III} и \mathcal{E}_{IV} могут быть приближенно равны \mathcal{E}_I и \mathcal{E}_{II} , так же как и э. д. с. элемента Даниеля принимают приблизительно равной разности э. д. с. элементов, применяемых для определения свободной энергии образования $A(X)$ и $B(X)$.

Детальный анализ измерений на элементах типов (III) и (IV) можно найти в работах Ван-Лаара и Лоренца [383], Лоренца и Оппенгеймера [234] и Голуба, Нойберта и Зауервальда [131]. Полагая $\mathcal{E}_I \approx \mathcal{E}_{\text{III}}$ и $\mathcal{E}_{\text{II}} \approx \mathcal{E}_{\text{IV}}$, можно из (VII-54) и (VII-55) получить приближенные значения разностей $F_{A(X)}^{M''} - F_A^{M''}$ и $F_{B(X)}^{M''} - F_B^{M''}$. Было бы весьма желательно определить относительные парциальные молярные свободные энергии или коэффициенты активности с помощью других методов, в особенности путем измерения парциального давления.

4. Экспериментальные методы исследования равновесий

Для экспериментального изучения равновесий между жидкими сплавами и расплавами солей, оксидов, силикатов и т. д. необходимые количества веществ, принимающих участие в реакции, нагревают вместе. Чтобы определить равновесные концентрации всю систему закаляют или же при требуемой температуре отбирают пробы от обеих фаз. Необходимо учитывать следующие требования.

1. Материал тигля должен как можно слабее реагировать с системой, подлежащей исследованию. Для экспериментов с расплавами галогенидов при температурах свыше 700° часто применяют стекло. До 1000° можно использовать сосуды из кварцевого стекла и технических сортов керамики. Изучение оксидных расплавов, например FeO, MnO, или силикатных расплавов при 1500° и выше представляет особые трудности. Здесь применяются тигли из MgO, Al₂O₃ и других оксидов, однако побочные реакции вообще неизбежны.

2. Равновесие устанавливается в первую очередь на межфазовой границе между металлическим сплавом и расплавом солей. Концентрационные различия в этих фазах выравниваются благодаря диффузии и конвекции. В дополнение к естественной конвекции за счет разницы плотностей можно применить принудительную конвекцию при помощи встряхивания печи, а также ручного или механического перемешивания (для перемешивания может быть, например, использован защитный чехол термопары).

3. Если необходимо проведение химического анализа, вся система должна быть быстро охлаждена. Кербер и Эльсен [168, 176]

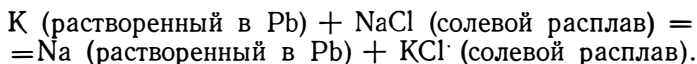
установили, что медленное охлаждение может приводить к смещению равновесия. При исследовании равновесия $Pb + SnCl_2 = Sn + PbCl_2$, быстрое охлаждение достигалось за счет выливания всего расплава на холодную медную плиту.

4. Для исследования отдельных фаз могут быть также взяты пробы от каждой фазы путем сливания или отбора пипеткой.

Соответствующие приспособления были описаны Яндером и Штрайбрихом [137] и другими.

5. В принципе достаточно определить экспериментально концентрацию только одного из компонентов в каждой фазе, поскольку концентрации других компонентов при известном исходном составе могут быть подсчитаны. Однако все же следует считать необходимым полное аналитическое определение всех компонентов, ввиду возможности потерь на испарение, а также побочных реакций, в которых участвует материал сосуда.

Принципиально отличная экспериментальная методика была описана Еллинеком и сотрудниками [138, 140, 141, 146], которые изучали равновесие



Чистый Pb расплавлялся с $KCl + NaCl$. На свинец как на катод электролитически осаждались совместно калий и натрий. При умеренных плотностях тока отношение концентрации калия и натрия в сплаве соответствовало равновесию упомянутой выше реакции. Это было подтверждено прямыми исследованиями равновесия без электролиза.

5. Экспериментальные данные

Равновесиям между жидкими металлическими сплавами и расплавами оксидов, сульфидов и силикатов, представляющим научную основу металлургических процессов, посвящено большое количество исследований. Характеристику затрагиваемых проблем можно найти, в частности, в курсах Зауервальда [305] и Шенка [314]. Последние сводки были даны Герасименко и Спейгтом [109] и Чипменом [147].

В системах, содержащих только два металла и один неметалл, экспериментальные данные можно представить графически, откладывая молярные доли сосуществующих фаз — металлической и солевой — на абсциссе и ординате (см. рис. 37).

Во многих случаях концентрационное отношение, соответствующее идеальному закону действия масс, фактически является постоянным, в особенности при ограниченных пределах составов, требуемых металлургической практикой. Экстраполяции в более широких интервалах концентраций должны производиться с осторожностью.

Однако зачастую имеются заметные отклонения от идеального закона действующих масс. Рациональные методы анализа таких равновесий были выведены в гл. VII, п. 1. В настоящее время только некоторые системы могут быть обработаны количественно в связи с тем, что независимые измерения активности в обеих фазах, участвующих в равновесии, обычно отсутствуют.

Здесь следует упомянуть статьи Лоренца и сотрудников [212—243], относящиеся к периоду 1923—30 гг. Лоренц неоднократно делал обобщения как теоретических выводов, так и экспериментальных данных. Почти все его исследования касаются равновесий между жидкими сплавами и галогенидами. Хотя эти системы и не представляют непосредственного практического интереса, они могут иллюстрировать общие методы подхода к задаче.

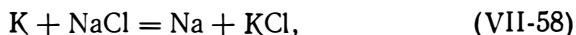
Для объяснения концентрационной зависимости коэффициентов активности в металлических и солевых фазах, было применено уравнение Ван-дер-Ваальса (см. гл. II, п. 4). Необходимые уравнения были выведены и обсуждены Ван-Лааром и Лоренцом [380]. Были также рассмотрены системы с добавками других веществ [382, 378]. Концентрационные функции коэффициентов активности как металлической, так и солевой фазы содержат неизвестную постоянную Δa^* . Необходимо определить эти константы, так же как и постоянную для закона действующих масс. Для их определения должны быть известны три пары молярных долей сосуществующих фаз x'_B и $x''_{B(x)}$. Если эти константы известны, иногда может быть получено удовлетворительное аналитическое выражение для серии измерений в широкой области концентраций. Однако исследования Лоренца и его сотрудников часто подвергались критике. Кербер и Эльсен [164, 168, 176] оспаривали его экспериментальную методику. Вагнер и Энгельгардт [394] показали, что некоторые величины, приводимые Лоренцом и сотрудниками, находятся в полном противоречии с теплотами смешения, определенными Каваками [157, 158].

В более поздних статьях по определениям активности из электродвижущих сил и парциальных давлений, в частности в работах Голуба, Нойберта и Зауэрвальда [131], можно найти другие критические замечания в отношении измерений Лоренца. Вычисления отдельных параметров, проведенные Лоренцем, по-видимому, не дают надежных значений коэффициентов активности в отдельных фазах, поскольку небольшие погрешности в экспериментальных данных могут приводить к большим ошибкам в результатах вычислений. Более того, вопрос о пригодности уравнения Ван-дер-Ваальса вообще не был рассмотрен. Выше было показано (гл. II, п. 3), что допущения, лежащие в его основе, соблюдаются не всегда.

Несмотря на ненадежность результатов, работы Лоренца и сотрудников являются важной отправной точкой для дальнейших исследований в этой области. В то же самое время были начаты ис-

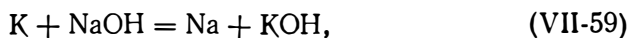
следования Еллинека и его сотрудников [139, 138, 113, 140, 141, 145, 146, 150], которые также изучали равновесия между металлами и расплавами галогенидов. Равновесия сплавов щелочных металлов были детально изучены Ринком [291]. Кербер и Эльсен [164, 167—173, 176, 274], Яндер [133—137] и Крингс [185—188, 309] опубликовали ряд статей по равновесиям между железными сплавами и расплавами оксидов или силикатов, имеющим большое практическое значение. Ниже приводятся некоторые характерные примеры. При этом предпочтение отдается исследованиям, проведенным в широких интервалах концентраций.

1. *Равновесия между K-Na сплавами и расплавами хлоридов.*
Равновесие



было исследовано Ринком [291]. Состав сплавов изменялся между 6 и 91% K, причем соответствующие концентрации KCl в солевом расплаве изменялись в пределах 45—99%. Установлено, что в этой области соблюдается идеальный закон действия масс (VII-5). Эти результаты находятся в согласии с последующими исследованиями поведения отдельных фаз. Каваками [157] определил интегральную молярную теплоту смешения сплава и нашел ее очень малой, меньшей чем 50 кал, так что согласно (I-107) следует ожидать приблизительно идеального поведения системы. Далее, Еллинек и сотрудники с помощью измерения парциальных давлений и исследования газовых равновесий (см. табл. 13) показали, что поведение солевой фазы является практически идеальным. В общем те же результаты получил Ринк [291] для равновесий сплавов K-Na с другими галогенидными расплавами. Константы закона действия масс были приведены в табл. 15.

Ринк исследовал также равновесие



для которого были найдены заметные отклонения от идеального закона действия масс. Значения концентрационного отношения $x'_{Na} \cdot x''_{KOH} / x'_K \cdot x''_{NaOH}$ при 400° изменяются от 0,3 до 0,8.

Еллинек и Томов [146] и Еллинек и Червинский [140] исследовали равновесие K—Na хлорида в присутствии избытка свинца как инертного растворителя. Результаты находятся в соответствии с идеальным законом действия масс.

Еллинек [138] позже описал эти равновесия с другой точки зрения, предполагая существование комплексов Na_2 в свинце, однако его аргументы не кажутся убедительными.

2. *Равновесия между сплавами Ag-Cu и расплавами галогенидов.*
Равновесие



было исследовано Тубандтом и Мюнцингом [369] при 1100° и Еллинеком и Зиверсом [145] при 1000°. В первом исследовании было найдено значительное отклонение от идеального закона действия масс; однако вторая работа не показала существенных отклонений [4,5 до 57,6% (атомн.) Cu в металлической фазе, 28,5 до 88,0% (молярн.) CuCl в солевой фазе, $K = 5,9$ для 1000°]. Подобные же результаты были получены для системы бромидов [10 до 62,9% (атомн.) Cu в металлической фазе, 25,0 до 78,9% (молярн.) CuBr в солевом расплаве, $K = 2,7$ для 1000°]. Следует отметить, что сравнительно большая теплота смешения для металлической фазы $H_{\text{макс}}^M = 1,0$ ккал (см. табл. 3) не позволяла предполагать соблюдение идеального закона действия масс в этой системе.

3. *Равновесия между сплавами двухвалентных тяжелых металлов и расплавами галогенидов.* Равновесие



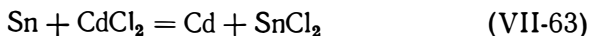
исследовали Лоренц, Френкель и Ганц [223], Лоренц и Шульц [237], Кербер и Эльсен [168, 176], Яндер и Штрайбрайх [137], Голуб, Нойберт и Зауервальд [131].

Равновесие



исследовали Лоренц, Френкель и Зильберштейн [225], Лоренц [214], Лоренц и Геринг [227—230], Кербер и Эльсен [168, 176], Гевский и Еллинек [113], Голуб, Нойберт и Зауервальд [131].

Равновесие



было изучено Лоренцом [214], Лоренцом, Френкелем и Вольфом [226], Голубом, Нойбертом и Зауервальдом [131].

Наконец, равновесие



изучали Лоренц [221] и Еллинек и Зиверс [145].

Имеются кроме того исследования соответствующих бромидных и иодидных систем, а также систем с инертными добавками к металлической фазе (например, висмут) и к солевой фазе (например, KCl , NaCl).

Для реакций (VII-61) до (VII-64) были найдены отклонения от идеального закона действия масс за пределами экспериментальных ошибок, однако отклонения, упомянутые Лоренцом и сотрудниками, не подтвердились последующими, более точными исследованиями. Отклонения от идеального закона действия масс являются, по-видимому, неизбежными, так как рассматриваемые сплавы не являются идеальными растворами, на что указывает конечная теплота смешения (табл. 3), а также результаты измерения давления пара (см. табл. 8) и электродвижущей силы (см. табл. 9). Кроме того, со-

левые расплавы могут также отличаться от идеальных. Измерения активности имеются в недостаточном количестве.

В дальнейшем приводятся количественные значения, выбранные из работ Кербера и Эльсена.

а) Равновесия между сплавами Pb-Sn и расплавами хлоридов. Для сплавов, бедных свинцом, и солевых расплавов, бедных $PbCl_2$ ($<10\%$), при 500° отношение концентраций для идеального действия масс $C = x'_{Sn} \cdot x''_{PbCl_2} / x'_{Pb} \cdot x''_{SnCl_2}$ приблизительно равно 8, тогда как в сплавах, бедных оловом, и расплавах, бедных $SnCl_2$, это отношение равно примерно 5.

б) Равновесия между сплавами Cd-Pb и расплавами хлоридов. Для сплавов, богатых свинцом, и расплавов, богатых $PbCl_2$ ($\approx 90\%$), при 600° отношение концентраций для идеального действия масс $C = x'_{Cd} \cdot x''_{PbCl_2} / x'_{Pb} \cdot x''_{CdCl_2}$ приблизительно равно 0,025, тогда как для сплавов, богатых кадмием, и расплавов, богатых $CdCl_2$, получено значение 0,06.

Коэффициенты активности для металлической фазы известны из определений э. д. с. Тейлора (см. табл. 9). Измерения для солевой фазы отсутствуют; можно предполагать, что она ведет себя как идеальная. Тогда при 600° согласно (VII-15)

$$\frac{C(x'_{Pb} \rightarrow 0)}{C(x'_{Cd} \rightarrow 0)} \left\{ \begin{array}{l} = 0,06/0,025 = 2,4 \text{ (получено экспери-} \\ \text{ментально)} \\ = f'_{Pb} / f'_{Cd} = 4,0 \times 2,7 = 10,8 \text{ (вычислено)} \end{array} \right\} \quad (\text{VII-65})$$

Если значения коэффициентов активности в металлической фазе правильны, то расхождение между двумя количественными значениями указывает, что предположение об идеальности солевой фазы неверно. Очевидно, что отклонения от идеального закона действия масс сравнительно невелики, так как неидеальное поведение металлической фазы частично компенсирует неидеальность противоположного характера в солевой фазе. На этой точке зрения особенно настаивали Голуб, Нойберт и Зауервальд [131]. Еллинек и Зиверс [145] пришли к тому же заключению относительно равновесия (VII-64).

4. Равновесия между металлическими сплавами и расплавами галогенидов с различными валентностями металлических компонентов. Реакция



была исследована Лоренцем, Френкелем и Зильберштейном [225]. Примеры аналогичных равновесий имеются у сплавов Pb-Tl, исследованных Лоренцем и Шмиттом [235], и сплавов Ag-Pd с хлоридами, бромидами и иодидами согласно Тубандту и Мюнцингу

[369], Гевскому и Еллинеку [113] и Голубу, Нойберту и Зауервальду [131]. Идеальный закон действующих масс не соблюдается. Гевский и Еллинек показали, что закон действующих масс практически соблюдается, если стехиометрическое уравнение предполагает двухвалентные двухатомные молекулы серебра в сплаве:



Однако это допущение опровергается подсчетами коэффициентов активности сплава по диаграмме состояния согласно Чипмену [46]. Кроме того, солевой расплав, вероятно, не является идеальным раствором, так как валентности катионов различны (см. гл. VII, п. 2).

Равновесия сплавов щелочных металлов с щелочноземельными и расплавами хлоридов исследовали Лоренц и Винцер [241, 242] и Ринк [291]. Область несмешиваемости в жидких металлических фазах создает особые условия, поскольку согласно правилу фаз наличие двух металлических фаз лишает систему одной степени свободы. Еллинек и сотрудники [140, 141, 150] изучали соответствующие равновесия в присутствии больших избытков свинца, цинка, висмута или сурьмы в качестве инертных растворителей. Результаты анализировались на базе идеального закона действия масс в предположении ассоциированных комплексов. Бысказанные выше возражения приложимы и к этому случаю.

5. *Равновесия между сплавами Al-Na и расплавами галогенидов.* Равновесия



и



были исследованы Яндером и Германом [133]. Равновесия сильно смещены влево. Согласно (VII-9) условия равновесия при избытке алюминия в металлической фазе и избытке NaCl или NaF в солевой, будучи соответственно

$$(x'_{\text{Na}})^3 x''_{\text{AlF}_3} = \frac{K^3}{(f'_{\text{Na}})^3 f''_{\text{AlF}_3}}, \quad (\text{VII-70})$$

$$(x'_{\text{Na}})^3 x''_{\text{AlCl}_3} = \frac{K^3}{(f'_{\text{Na}})^3 f''_{\text{AlCl}_3}}. \quad (\text{VII-71})$$

Для расчета произведений концентраций Яндер и Герман выражали концентрацию натрия в металлической фазе и алюминия в солевой в весовых процентах вместо молярных долей. В этих единицах для произведения концентраций в (VII-70) получено значение $2 \cdot 10^{-9}$ при 1090° . Произведение концентраций для (VII-71) было найдено равным $5,2 \cdot 10^{-10}$ при 825° и $5,8 \cdot 10^{-10}$ при 900° . Отклонения от этих простых соотношений возникают, если избыток NaF

или NaCl перестает быть большим по сравнению с содержанием AlF_3 или $AlCl_3$. При отношении $AlF_3 : NaF$, превышающем 1 : 3, наступает сравнительно резкое изменение произведения концентраций (см. гл. VII, п. 2).

6. *Равновесия между сплавами металлов группы железа и расплавами окислов.* Равновесие



исследовали Кербер и Эльсен [169], Крингс и Шакман [187], Маурер и Бишоф [250] и Чипмен, Джеро и Винклер [50].

Закон действия масс в основном соблюдается:

$$x'_{Mn} x'_{FeO} / x'_{Fe} x'_{MnO} = 0,0032 \text{ при } 1560^\circ. \quad (VII-73)$$

Согласно Крингсу и Шакману [187], концентрация марганца изменяется между $x'_{Mn} = 0,0003$ и $0,02$, тогда как состав расплава окислов изменяется от $x'_{MnO} = 0,1$ до $0,9$. Это отвечает особому случаю [36] в гл. VII, п. 1. Требования, необходимые для соблюдения идеального закона действия масс в расплаве $FeO-MnO$, приблизительно удовлетворяются; поведение металлической фазы может значительно отклоняться от идеального.

Яндер и Зенф [135] и Яндер и Кригер [134] исследовали следующие равновесия для сплавов железа, кобальта и никеля:



Результаты находятся в соответствии с идеальным законом действия масс. Равновесие (VII-76) может быть приблизительно подсчитано теоретически путем комбинации констант равновесия для (VII-74) и (VII-75) (см. обсуждение равновесий с расплавами силикатов, табл. 16). Температурные зависимости констант равновесия не всегда соответствуют калориметрическим данным. Это указывает на значительные величины теплот смешения металлических и солевых фаз и на соответствующие отклонения от идеального поведения. Для окончательного уточнения вопроса необходимы дополнительные измерения.

7. *Равновесия между сплавами металлов группы железа и расплавами силикатов.* С практической точки зрения равновесия с простыми оксидными расплавами менее важны, чем равновесия с силикатами. Последние были исследованы в особенности Кербером, Эльсеном и сотрудниками [5, 167, 171, 274]. Эти расплавы были насыщены SiO_2 , поскольку они находились в кварцевых тиглях. В сплаве было также найдено некоторое количество кремния со-

Таблица 16

Комбинация уравнений действующих масс для равновесий между сплавами и расплавленными силикатами при 1600° по Керберу [167]

| Комбинация | Уравнение | Константа действия масс | |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------|
| | | вычислено из комбинаций | измерено |
| (VII-78) × (VII-79) = = (VII-81) | Fe + NiO = Ni + + FeO | 18 × 13 = 234 | 112 |
| (VII-80) × (VII-81) = = (VII-77) | Mn + FeO = Fe + + MnO | 23000/112 = 200 | 1200 |
| (VII-81) × (VII-79) = = (VII-78) | Fe + CoO = Co + + FeO | 112/13 = 8,6 | 18 |
| (VII-81) × (VII-78) = = (VII-79) | CO + NiO = Ni + + CoO | 112/18 = 6,2 | 13 |

гласно равновесию $\text{Si} + 2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$. Поскольку содержание кремния в этих сплавах невелико, этой побочной реакцией можно пренебречь. Результаты находятся в согласии с идеальным законом действия масс

$$\text{Mn} + \text{FeO} = \text{Fe} + \text{MnO}; \quad \frac{x'_{\text{Fe}} x''_{\text{MnO}}}{x'_{\text{Mn}} x''_{\text{FeO}}} = 1200; \quad (\text{VII-77})$$

$$\text{Fe} + \text{CoO} = \text{Co} + \text{FeO}; \quad \frac{x'_{\text{Co}} x''_{\text{FeO}}}{x'_{\text{Fe}} x''_{\text{CoO}}} = 18; \quad (\text{VII-78})$$

$$\text{Co} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{CoO}; \quad \frac{x'_{\text{Ni}} x''_{\text{CoO}}}{x'_{\text{Co}} x''_{\text{NiO}}} = 13; \quad (\text{VII-79})$$

$$\text{Mn} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{MnO}; \quad \frac{x'_{\text{Ni}} x''_{\text{MnO}}}{x'_{\text{Mn}} x''_{\text{NiO}}} = 23\ 000; \quad (\text{VII-80})$$

$$\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}; \quad \frac{x'_{\text{Ni}} x''_{\text{FeO}}}{x'_{\text{Fe}} x''_{\text{NiO}}} = 112. \quad (\text{VII-81})$$

Следует напомнить, что символы MnO, FeO и т. д. означают не свободные окислы металлов, а окислы металлов в шлаке, содержащем SiO₂.

Кербер [167] комбинировал предыдущие уравнения следующим образом. При умножении соответствующих сторон условий равновесия (VII-78) и (VII-79) должно получиться условие равновесия (VII-81). Произведение констант из (VII-78) и (VII-79) рав-

няется $18 \times 13 = 234$, тогда как экспериментальная величина для равновесия (VII-81) равна 112. Подобные возможности сочетаний систематизированы в табл. 16. Хотя порядок величины констант, вычисленных при помощи комбинации уравнений, правилен, все же имеют место заметные отклонения вычисленных величин от измеренных. Существенным, по-видимому, является тот факт, что постоянство концентрационных отношений закона действия масс было проверено большей частью в ограниченных интервалах концентраций. Эти отклонения от идеального закона действия масс могут остаться незамеченными в отдельных равновесиях и вскрыться только при вычислениях такого характера.

Дальнейшие эксперименты с расплавами силикатов провели цур-Штрассен [355], Крингс и Шакман [188], Яндер и Зенф [136], Яндер и Кригер [134], Герасименко [106, 107], Джетти, Эллис и Чипмен [151], Даркин и Ларсен [56] и другие. Установлено, что константа K' в законе действия масс (VII-5) изменяется с отношением окислов металлов к кремнезему, в особенности для расплавов, содержащих добавку к кремнезему окиси кальция и окислов тяжелых металлов. Это указывает на различие энергий взаимодействия между кремнеземом и различными окислами.

ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A; B$ — металлы в бинарном сплаве, в особенности при реакциях между сплавами и расплавленными солями
 $A_0; A_1; A_2 \dots$ — коэффициенты в разложении по (II-59) и (II-78)
 $C; C'$ — концентрационное отношение в законе действия масс [см. (VII-12) и (VII-16)]
 E — энергия
 \mathcal{E} — электродвижущая сила гальванического элемента
 F — свободная энергия Гиббса
 F_m — молярная свободная энергия растворения
 F^M — относительная интегральная молярная свободная энергия, т. е. изменение свободной энергии при смешении компонентов, образующих 1 моль раствора
 F_i^0 — молярная свободная энергия компонента i в чистом виде
 \bar{F}_i — парциальная молярная свободная энергия компонента i , т. е. изменение свободной энергии раствора при добавлении 1 моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора данного состава (см. гл. I, п. 4)
 F_i^M — относительная парциальная молярная свободная энергия компонента i , т. е. изменение полной свободной энергии при смешении 1 моля чистого компонента i с бесконечно большим количеством раствора данного состава [см. (I-17)]
 F^E — избыточная парциальная молярная свободная энергия, т. е. относительная интегральная молярная свободная энергия раствора F^M минус соответствующая величина для идеального раствора [см. (I-52)]
 F_i^E — избыточная парциальная молярная свободная энергия компонента i , т. е. относительная парциальная молярная свободная энергия компонента i , F_i^M минус соответствующая величина для идеального раствора $RT \ln x_i$ [см. (I-51)]
 $\Delta F_{A(X)}^0; \Delta F_{B(X)}^0$ — свободная энергия образования чистых соединений $A(X)$ и $B(X)$ соответственно (см. гл. VII п. 3)
 F — число Фарадея (96 500 кулонов)
 H — энтальпия
 H_m — молярная энтальпия раствора
 H^M — относительная интегральная молярная энтальпия (=молярной теплоте смешения или образования), т. е. изменение энтальпии при смешении компонентов, образующих один моль раствора
 H_i^0 — молярная энтальпия компонента i в чистом состоянии
 \bar{H}_i — парциальная молярная энтальпия, т. е. изменение энтальпии раствора при добавлении одного моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора (см. гл. I, п. 4).
 H_i^M — относительная парциальная молярная энтальпия (=парциальной молярной теплоте смешения), т. е. общее изменение энтальпии при смешении одного моля компонента i с бесконечно большим количеством раствора данного состава [см. (I-16)]
 ΔH_f — теплота плавления на грамм-атом
 $\Delta H_{A(X)}^0; \Delta H_{B(X)}^0$ — теплота образования чистых соединений $A(X)$ и $B(X)$ соответственно (см. гл. VII, п. 3)
 $K; K'$ — константы равновесия [см. (VII-4) и (VII-5)]

- N_0 — число Авогадро, т. е. число атомов в одном грамм-атоме
 N_i — число атомов типа i
 N_s — число нормальных узлов решетки
 N_{si} — число нормальных узлов решетки для компонента 1 в упорядоченной структуре из атомов типа 1 и 2
 N_{s2} — число нормальных узлов решетки для компонента 2 в упорядоченной структуре из атомов типа 1 и 2
 N_O — число междоузлий
 N_{1O} — число атомов типа 1 в междоузлиях
 N_{2O} — число атомов типа 2 в междоузлиях
 $N_{1\blacksquare}$ — число вакансий в простой решетке атомов типа 1
 $N_{2\blacksquare}$ — число вакансий в простой решетке атомов типа 2
 $N_{1\bullet}$ — число атомов типа 1 в узлах простой решетки атомов типа 2
 $N_{2\bullet}$ — число атомов типа 2 в узлах простой решетки атомов типа 1
 P — давление
 $P_{11}; P_{12}; P_{22}$ — число пар атомов 1—1, 1—2, 2—2 соответственно (см. гл. II, п. 1)
 R — универсальная газовая постоянная
 S — энтропия
 S_m — молярная энтропия растворения
 S^M — относительная интегральная молярная энтропия, т. е. изменение энтропии при смешении компонентов, составляющих один моль раствора
 $\overline{S_i}^\circ$ — молярная энтропия компонента i в чистом состоянии
 $\overline{S_i}$ — относительная парциальная молярная энтропия, т. е. изменение энтропии раствора при добавке одного моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора данного состава (см. гл. I, п. 4)
 S_i^M — относительная парциальная молярная энтропия компонента i , т. е. общее изменение энтропии при смешении одного моля компонента i с бесконечно большим количеством раствора данного состава [см. (I-15)]
 S^E — избыточная интегральная молярная энтропия, т. е. относительная интегральная молярная энтропия раствора S^M минус соответствующая величина для идеального раствора [см. (I-57)]
 S_i^E — избыточная парциальная молярная энтропия компонента i , т. е. относительная парциальная молярная энтропия компонента i , S_i^M минус соответствующая величина для идеального раствора, т. е. — $R \ln x_i$ [см. (I-56)]
 S_p — позиционная энтропия [см. (II-7)]
 T — абсолютная температура
 T_e — равновесная температура для сосуществования двух фаз данного состава
 T_m — температура плавления
 V — объем
 V_m — молярный объем раствора
 V_i° — молярный объем чистого компонента i
 V^M — относительный интегральный молярный объем, т. е. изменение объема при смешении компонентов, содержащихся в одном моле раствора (см. гл. I, п. 4).
 $\overline{V_i}$ — парциальный молярный объем компонента i , т. е. изменение объема раствора при добавлении одного моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора данного состава (см. гл. I, п. 4)
 V_i^M — относительный парциальный молярный объем компонента i , т. е. общее изменение объема при смешении одного моля компонента i с бесконечно большим количеством раствора данного состава [см. (I-14)]
 W_p — термодинамическая вероятность положения (см. гл. II, п. 2)

- X — неметалл, т. е. кислород, сера или галогид в соляном расплаве (см. гл. VII, п. 1)
 Z — число ближайших соседей (см. гл. II, п. 3)
 a_i — активность компонента [см. (I-42) и (I-43)]
 a^* ; a_1^* ; a_2^* ; a_{12}^* — константы Ван-дер-Ваальсовых сил
 b ; b_1 ; b_2 — характеристические объемы в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса
 f_i — коэффициент активности компонента i [см. (I-44)]
 f_i^0 — коэффициент активности компонента i для нулевой концентрации в данном растворителе
 K — константа Больцмана
 n — полное число молей
 n_i — число молей компонента i
 p_i — парциальное давление или давление пара компонента
 x_i — молярная доля компонента i
 x_2 — молярная доля порядка, или молярная доля, при которой имеет место максимум на линии ликвидуса [см. (IV-5) и (IV-7)]
 $\Delta x_2 = x_2 - \bar{x}_2$ — отклонение от концентрации порядка [см. (III-12)]
 z_i — электрохимическая валентность металла i в солеобразном соединении или солевом расплаве
 α — степень беспорядка [см. (III-14) и (III-20)]
-

ЛИТЕРАТУРА

1. Abegg, R., Auerbach, F., Luther, R. *Messungen elektromotorischer Kräfte* (Knapp, Halle, 1911).
2. Anderson, J. R., and Beyer, M. B. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 171, 119. (1947).
3. Armbruster, M. A., and Crenshaw, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2525 (1934).
4. Auerbach, F. *Messungen elektromotorischer Kräfte, Suppl. I* (Knapp, Halle, 1915).
5. Bardenheuer, P., Brauns, E. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 17, 127 (1935).
6. Barratt, S. *Trans. Faraday Soc.* 25, 878 (1929).
7. Bauer, K. *Ann. Physik* (5) 38, 84 (1940).
8. Bent, H. E., and Forziati, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2220 (1936).
9. Bent, H. E., and Gilfillan, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3989 (1933).
10. Bent, H. E., and Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3011 (1927).
11. Bent, H. E. and Swift, E. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2216 (1936).
12. Berthelot, C. M. *Ann. chim. phys.* (5) 18, 433 (1878).
13. Bethe, H. A. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 150, 552 (1935).
14. Beyer, M. B., and Floe, C. F. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 156, 149 (1944).
15. Bijl H. H. *Zeits. physik. Chem.* 41, 641 (1902).
16. Biltz, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 134, 37 (1924)
17. Biltz, W. *Raumchemie fester Stoffe* (J. A. Barth, Leipzig, 1934).
18. Biltz, W. *Zeits. angew. Chem.* 48, 729 (1935).
19. Biltz, W. *Zeits. Metalkunde* 29, 73 (1937).
20. Biltz, W., Haase, C. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 129, 141 (1923).
21. Biltz, W., Hohorst, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 121, 1 (1929).
22. Biltz, W., Holverscheit, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 140, 261 (1934).
23. Biltz, W., Meyer, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 176, 23 (1928).
24. Biltz, W., Pieper, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 134, 13 (1924).
25. Biltz, W., Rohlfss, G., von Vogel, H. K. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 220, 113 (1934).
26. Biltz, W., Wagner, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 134, 1 (1924).
27. Biltz, W., Wagner, W., Pieper, H., Holverscheit, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 134, 25 (1924).
28. Birchenall, C. E. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 171, 166 (1947).
29. Birchenall, C. E., and Cheng, C. H. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 185, 428 (1949).
30. Bodenstein, M., Katayama, M. *Zeits. physik. Chem.* 69, 26 (1909).
31. Borelius, G. *Ann. Physik.* (5) 20, 57 (1934).
32. Borelius, G. *Ann. Physik.* (5) 20, 650 (1934).
33. Borelius, G. *Ann. Physik.* (5) 24, 489 (1935).
34. Borelius, G. *Ann. Physik.* (5) 28, 507 (1937).
35. Borelius, G. *Zeits. Elektrochem.* 45, 16, 70 (1939).

36. Born, M., Mayer, J. E. *Zeits. Physik.* 75, 1 (1932).
37. Bragg, W. L., and Williams, E. J. *Proc. Phys. Soc. (London)* A 145, 699 (1934).
38. Bragg, W. L., and Williams, E. J. *Proc. Phys. Soc. (London)* A 151, 540 (1935).
39. Burmeister, E., Jellinek, K. *Zeits. physik. Chem.* A 165, 121 (1933).
40. Callow, R. J. *Trans. Faraday Soc.* 46, 663 (1950).
41. Callow, R. J. *Trans. Faraday Soc.* 47, 370 (1951).
42. Canneri, G., Rossi, A. *Gazz. chim. Ital.* 62, 202 (1932).
43. Canneri, G., Rossi, A. *Gazz. chim. Ital.* 63, 182 (1933).
44. Chang, L. C. and Derge, G. *Trans. Inst. Mining Met. Eng.* 172, 90 (1947).
45. Chen, H. M. and Chipman, J., *Trans. Am. Soc. Metals* 38, 70 (1938).
46. Chipman, J. *Discussions of the Faraday Society*, № 4, p. 23 (Gurney and Jackson, London, 1948).
47. Chipman, J. «The Physical Chemistry of Liquid Steel» in *Basic Open-Hearth Steel Making* (The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1951).
48. Chipman, J., and Chang, I. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 185, 191 (1949).
49. Chipman, J., and Elliot, J. F., «The Thermodynamics of Liquid Metallic Solutions» in *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, p. 102 (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1950).
50. Chipman, J., Gerro, J. B., and Winkler, T. B. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 188, 341 (1950).
51. Chipman, J., and Grant, N. J. *Trans. Am. Soc. Metals* 31, 365 (1943).
52. Cohen, E., van Ginneken, P. H. J. *Zeits. physik. Chem.* 75, 437 (1911).
53. Cowley, J. M. *Phys. Rev.* (2), 77, 699 (1950).
54. Darken, L. S. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 140, 204 (1940).
55. Darken, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2909 (1950).
56. Darken, L. S., and Larsen, B. M. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 150, 87 (1942).
57. Debye, P., Hückel, E. *Physik. Zeits.* 24, 185 (1923).
58. Dehlinger, U. *Zeits. Physik.* 64, 359 (1930).
59. Dehlinger, U. *Zeits. Physik.* 74, 267 (1932).
60. Dehlinger, U. *Zeits. physik. Chem.* B 26, 343 (1934).
61. Dehlinger, U. *Zeits. physik. Chem.* B 28, 112 (1935).
62. Dehlinger, U. *Zeits. Metallkunde* 31, 17 (1938).
63. Dehlinger, U. *Chemische Physik der Metall and Legierungen* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1939).
64. Dolezalek, F. *Zeits. physik. Chem.* 64, 727 (1908).
65. Dolezalek, F. *Zeits. physik. Chem.* 71, 191 (1910).
66. Dolezalek, F. *Zeits. physik. Chem.* 83, 40, 45 (1913).
67. Dolezalek, F. *Zeits. physik. Chem.* 94, 72 (1919).
68. Dolezalek, F. *Zeits. physik. Chem.* 98, 295 (1921).
69. Drucker, C. *Messungen elektromotorischer Kräfte*, Suppl. 2 (Verlag Chemie, Berlin, 1929).
70. Dünwald, H., Wagner, C. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 199, 321 (1931).
71. Dünwald, H., Wagner, C. *Zeits. physik. Chem.* B 22, 212 (1933).
72. Dunkerley, F. J., and Mills, G. J. «Application of Electromotive Force Measurements to Phase Equilibria» in *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, p. 47. (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1950).
73. Egerton, A. C. *Proc. Roy. Soc. (London)* A 103, 469 (1923).

74. Egerton, A. C., and Raleigh, F. V. *J. Chem. Soc. (London)* **123**, 3024 (1923).
75. Eisenhut, O., Kaupp, O. *Zeits. Elektrochem.* **36**, 392 (1930).
76. Eisenmann, L. *Ann. Physik.* (5) **38**, 121 (1940).
77. Elliot, J. F., and Chipman, J. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 138 (1951).
78. Elliot, J. F. and Chipman, J. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2683 (1951).
79. Fisher, W., Gewehr, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **209**, 17 (1933)
80. Fowler, R. H., and Rushbrooke, G. S. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1242 (1935).
81. Frauenschill, H., Halla, F. *Zeits. Elektrochem.* **53**, 144 (1943).
82. Frautik, R. O., and McDonald, H. J. *Trans. Elektrochem. Soc.* **88**, 243, 255 (1945),
83. Fukusima, M., and Mitui, S. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., Honda Annivers. Volume*, p. 940 (1936).
84. Gerke, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2507 (1923).
85. Gilfillan, E. S., and Bent, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1505 (1934).
86. Gillet, H. W. *Bull. Bur. Mines*, № 73 (1914)
87. Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8th ed., «Wismuth,» p. 176 (Verlag Chemie, Berlin. 1930).
88. Gorsky, W. S. *Zeits. Physik* **50**, 64 (1928).
89. Greiner, B., Jellinek, K. *Zeits. physik. Chem. A* **165**, 97 (1933).
90. Grube, G., Flad, M. *Zeits. Elektrochem.* **48**, 377 (1942).
91. Grube, G., Rau, E. A. *Zeits. Elektrochem.* **40**, 352 (1934).
92. Guggenheim, E. A. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 148**, 304 (1935).
93. Guggenheim, E. A. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 151 (1937).
94. Guggenheim, E. A. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 183**, 203 (1944).
95. Guggenheim, E. A. *Thermodynamics* (Interscience Publishers, Inc. New York, 1949).
96. Guillet, L., Ballay, M. *Compt. rend. Acad. Scienc. Paris* **175**, 1057 (1922).
97. Gundermann, J., Hauffe, K., Wagner, C. *Zeits. physik. Chem. B* **37**, 148 (1937).
98. Guttman, L. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **175**, 178 (1948).
99. Hüggl, G. A. *Zeits. angew. Chem.* **48**, 720 (1935).
100. Hargreaves, R. J. *Inst. Metals* **64**, 115 (1935).
101. Hauffe, K. *Zeits. Elektrochem.* **46**, 348 (1940).
102. Hauffe, K., Vierk, A. L. *Zeits. Elektrochem.* **53**, 151 (1949).
103. Hauffe, K., Wagner C. *Zeits. Elektrochem.* **46**, 160 (1940).
104. Heitler, W. *Ann Physik.* (4) **80** (1926).
105. Herasymenko, P. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1234 (1938).
106. Herasymenko, P. *Arch. Eisenhüttenw.* **13**, 369 (1940)
107. Herasymenko, P. *Zeits. Elektrochem.* **47**, 588 (1941).
108. Herasymenko, P. *J. Iron Steel. Inst.* **157**, 515 (1947).
109. Herasymenko, P., and Speight, G. E., *J. Iron Steel Inst.* **166**, 169, 289 (1950).
110. Herbenar, A. W., Siebert, C. A., and Duffendack, O. S. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **188**, 323 (1950).
111. Herzfeld, K. F. *Zeits. Physik.* **16**, 84 (1923).
112. Herzfeld, K. F., Heitler, W. *Zeits. Elektrochem.* **31**, 536 (1925).
113. Hewskyyi, D., Jellinek, K. *Zeits. Elektrochem.* **39**, 444 (1933).
114. Hildebrand, J. H. *Trans. Am. Electrochem Soc.* **22**, 319 (1913).
115. Hildebrand, J. H. *Phys. Rev.* (2) **34**, 984 (1929).
116. Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66 (1929).
117. Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 866 (1935).
118. Hildebrand, J. H., and Fastman, E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 2020 (1914).

119. Hildebrand, J. H., and Eastman, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 2452 (1915).
120. Hildebrand, J. H., Foster, A. H. and Beebe, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 545 (1920).
121. Hildebrand, J. H., and Ruhle, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 722 (1927)
122. Hildebrand, J. H., and Salstrom, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4257 (1932).
123. Hildebrand, J. H., and Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950).
124. Hildebrand, J. H., and Sharma, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 462 (1929).
125. Hildebrand, L. H., and Wachter, A. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4655 (1930).
126. Hildebrand, J. H., and Wood, S. E. *J. Chem. Phys.* **1**, 817 (1933).
127. Himmler, W. *Zeits. physik. Chem.* **195**, 244, 253 (1950).
128. Hintenberger, H. *Zeits. Physik.* **119**, 1 (1942).
129. Hintz, H., Jellinek, K. *Zeits. Elektrochem.* **42**, 187 (1936).
130. Hirst, L. L., and Olsen, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2398 (1929)
131. Holub, L., Neubert, F., Sauerwald, F. *Zeits. physik. Chem.* **A 174**, 161 (1935).
132. Hume-Rothery, W. *The Structure of Metals and Alloys* (The Institute of Metals, London, 1947).
133. Jander, W., Herrmann, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **249**, 65 (1938).
134. Jander, W., Krieger, A. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **232**, 39 (1937).
135. Jander, W., Senf, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **210**, 316 (1930).
136. Jander, W., Senf, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **217**, 48 (1934).
137. Jander, W., Streibreich, H. *Zeits. Elektrochem.* **43**, 193 (1937).
138. Jellinek, K. *Zeits. Elektrochem.* **31**, 542 (1925).
139. Jellinek, K. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Vol. 4, (F. Enke, Stuttgart, 1933).
140. Jellinek, K., Czerwinski, J. *Zeits. physik. Chem.* **110**, 192 (1924).
141. Jellinek, K., Czerwinski, J. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **139**, 233 (1924).
142. Jellinek, K., Golubowski, A. *Zeits. physik. Chem.* **A 147**, 461 (1930).
143. Jellinek, K., Rosner, G. A. *Zeits. physik. Chem.* **A 152**, 67 (1931).
144. Jellinek, K., Schütza, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **227**, 52 (1936).
145. Jellinek, K., Siewers, H. *Zeits. Elektrochem.* **40**, 871 (1934).
146. Jellinek, K., Tomoff, G. *Zeits. physik. Chem.* **111**, 234 (1924).
147. Jellinek, K., Wannow, H. A. *Zeits. Elektrochem.* **41**, 346 (1935).
148. Jellinek, K., Weberbauer, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **212**, 337 (1933).
149. Jellinek, K., Wlodarski, W., Arcynski, T. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **227**, 43 (1936).
150. Jellinek, K., Wolff, J. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **146**, 329 (1925).
151. Jette, E. R., Ellis, O. B., and Chipman, J. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **145**, 84 (1941).
152. Johnson, J. *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng.* **12**, 15 (1918).
153. Johnes, F. W., and Sykes, C. *Proc. Roy. Soc.* (London) **A 161**, 440 (1937).

154. Johnes, F. W., and Sykes, C. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 166, 376 (1938).
155. Johnes, H., *Proc. Roy. Soc. (London) A* 144, 225 (1934).
156. Kangro, W., Wicking, H. W. *Zeits. physik. Chem.* A 183, 199 (1938).
157. Kawakami, M., *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 167, 345 (1927); *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 16, 915 (1927).
158. Kawakami, M. *Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ.*, 19, 521 (1930).
159. Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* 6, 70 (1938).
160. Kitchener, J. O., Bockris, J. O' M., and Liberman, A. *Discussions of the Faraday Society*, № 4, p. 49 (Gurney and Jackson, London, 1948).
161. Kleppa, O. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3275 (1949).
162. Kleppa, O. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 334 (1950).
163. Kleppa, O. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 385 (1951)
164. Körber, F. *Naturwissenschaften* 20, 409 (1932).
165. Körber, F. *Stahl und Eisen* 56, 1401 (1936).
166. Körber, F. *Stahl und Eisen* 57, 1349 (1937).
167. Körber, F. *Zeits. Elektrochem.* 43, 450 (1937).
168. Körber, F., Oelsen, W. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 14, 119 (1932).
169. Körber, F., Oelsen, W., *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 14, 181 (1932).
170. Körber, F., Oelsen, W. *Arch. Eisenhüttenw.* 6, 307 (1933).
171. Körber, F., Oelsen, W. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 15, 271 (1933).
172. Körber, F., Oelsen, W. *Naturwissenschaften* 22, 315 (1934).
173. Körber, F., Oelsen, W. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 17, 231 (1935).
174. Körber, F., Oelsen, W. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 18, 109 (1936).
175. Körber, F., Oelsen, W., *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 19, 209 (1937).
176. Körber, F., Oelsen, W. *Zeits. Elektrochem.* 38, 557 (1932).
177. Körber, F., Oelsen, W., Lichtenberg, H. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 19, 131 (1937).
178. Kraus, C. A., and Ridderhof, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 79 (1934).
179. Kremann, R. *Monatshefte f. Chemie* 25, 1215 (1904).
180. Kremann, R. *Zeits. Elektrochem.* 12, 259 (1906).
181. Kremann, R. *Die binaeren Flüssigkeitsgemische* (Enke, Stuttgart. 1916).
182. Kremann, R., Borjanovics, V. *Monatshefte f. Chemie* 37, 59 (1916).
183. Kremann, R., Grasser, G. *Monatshefte f. Chemie* 37, 761 (1916).
184. Kremann, R., Müller, R. *Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation (Handbuch der allgemeinen Chemie, Vol. 8), Part I*, p. 137 (Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1930).
185. Krings, W. *Zeits. Metallkunde* 26, 247 (1934).
186. Krings, W., Kehren, E. *Zeits. anorg. allgem.* 209, 385 (1932).
187. Krings, W., Schackmann, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 202, 99 (1931).
188. Krings, W., Schackmann, *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 206, 337 (1932).
189. Kubaschewski, O. *Zeits. Elektrochem.* 47, 475 (1947).
190. Kubaschewski, O. *Zeits. Elektrochem.* 47, 623 (1941).
192. Kubaschewski, O., and Evans, E. L. *Metallurgical Thermochemistry* (Academic Press, Inc, New York, 1951).

193. Kubaschewski, O., and von Goldbeck, O. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 948 (1949).
194. Kubaschewski, O., Huchler, O. *Zeits. Elektrochem.* **52**, 170 (1948).
195. Kubaschewski, O., Schneider, A. *Zeits. Elektrochem.* **49**, 261 (1943).
196. Kubaschewski, O., Seith, W. *Zeits. Metallkunde* **30**, 7 (1938).
197. Kubaschewski, O., Villa, H. *Zeits. Elektrochem.* **53**, 32 (1949).
198. Kubaschewski, O., Walter, A. *Zeits. Elektrochem.* **45**, 630 (1939).
199. Kubaschewski, O., Walter, A. *Zets. Elektrochem.* **45**, 732 (1939).
200. Kubaschewski, O., Weibke, F. *Zeits. Metallkunde* **30**, 325 (1938).
201. Kubaschewski, O., Weibke, F. *Zets. Elektrochem.* **44**, 870 (1938).
202. Kubaschewski, O., Wittig, F. E. *Zets. Elektrochem.* **47**, 433 (1941).
203. Landolt-Boernstein. *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 5th ed. Suppl 3, edited by W. A. Roth and K. Scheel, p. 2782 (Springer, Berlin, 1936).
204. Lange, E., Nagel, K. *Zeits. Elektrochem.* **44**, 792, 856 (1938).
205. Langmuir. I. *Colloid Symposium Monograph*, **3** 48 (1925).
206. Lawson, A. W. *J. Chem. Phys.* **15**, 831 (1947).
207. Lehrer, E. *Zeits. Elektrochem.* **36**, 383, 460 (1930).
208. Lewis, G. N. *Zeits. physik. Chem.* **61**, 129 (1908).
209. Lewis, G. N., and Randall, M. J., *Am. Chem. Soc.* **43**, 233 (1921).
210. Lewis, G. N., and Randall, M., *Thermodynamics* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1923).
211. Lorenz, R. *Elektrochemie geschmolzener Salze*, Vol. 3 (Knapp, Halle, 1906)
212. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **134**, 105 (1924).
213. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **138**, 285 (1924).
214. Lorenz, R. *Liebigs Ann. Chemie* **453**, 338 (1924).
215. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **150**, 99 (1925).
216. Lorenz, R. *Zeits. angew. Chem.* **39**, 88 (1926).
217. Lorenz, R. *Naturwissenschaften* **14**, 81 (1926).
218. Lorenz, R. *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung* (J. A. Barth, Leipzig, 1927).
219. Lorenz, R. *Zeits. physik. Chem.* **130**, 399 (1927).
220. Lorenz, R. *Zeits. physik. Chem.* **139**, 1 (1928).
221. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **170**, 324
221. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem.* **170**, 324
222. Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **175**, 257 (1928).
223. Lorenz, R., Fraenkel, W., Ganz, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **153**, 281 (1926).
224. Lorenz, R., Fraenkel, W., Silberstein, *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **131**, 247 (1923).
225. Lorenz, R., Fraenkel, W., Silberstein. J. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **137**, 204 (1924)
226. Lorenz, R., Fraenkel, W., Wolff, P. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **171**, 355 (1928).
227. Lorenz, R., Hering, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **177**, 1 (1928).
228. Lorenz, R., Hering, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **178**, 33 (1929).
229. Lorenz, R., Hering, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **178**, 40 (1929).
230. Lorenz, R., Hering, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **178**, 337 (1929).
231. Lorenz, R., Mannheimer, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **150**, 343. (1926).

232. Lorenz, R., Mannheimer, M. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 152, 314 (1926).
233. Lorenz, R., Michael, F. *Zeits. physik. Chem.* 137, 1 (1928).
234. Lorenz, R., Oppenheimer, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 161, 183 (1927).
235. Lorenz, R., Schmitt, H., *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 187, 129 (1930).
236. Lorenz, R., Schulz, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 170, 247. (1928).
237. Lorenz, R., Schulz, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 170, 320 (1928).
238. Lorenz, R., Schulz, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 174, 171 (1928).
239. Lorenz, R., Schulz, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 179, 97 (1929).
240. Lorenz, R., Velde, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 183, 81 (1929).
241. Lorenz, R., Winzer, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 181, 193 (1929).
242. Lorenz, R., Winzer, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 183, 127 (1929).
243. Lorenz, R., Wolff, P. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 174, 161 (1928).
244. Lumsden, J. *Discussions of the Faraday Society*, № 4 p. 60 (Gurney and Jackson, London, 1948).
245. McAteer, J. H., and Seltz, H. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2081 (1936).
246. Magnus, A., Mannheimer, M. *Zeits. physik. Chem.* 121, 267 (1926).
247. Margenau, H., and Murphy, G. M. *The Mathematics of Physics and Chemistry*, p. 422 (D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1943).
248. Margules, M. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Mathemat. Naturw. Kl.*, II a, 104, 1243 (1895).
249. Marshall, S., and Chipman, J. *Trans. Am. Soc. Metals* 30, 695 (1942).
250. Maurer, E., Bischof, W. *Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie*, Vol. 1, p. 109 (Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1931).
251. Mayer, J. E. *J. Chem. Phys.* 1, 270, 327 (1933).
252. Mayer, J. E., Helmholtz, L. *Zeits. physik.* 75, 19 (1932).
253. Mayer, J. E. and Levy, R. B., *J. Chem. Phys.* 1, 647 (1933).
254. Mellgren, S. to be published.
255. Millar, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3003 (1927).
256. Morris, J. P., and Buehl, R. C. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 188, 317 (1950).
257. Morris, J. P., and Williams, A. J. *Trans. Am. Soc. Metals* 41, 1425 (1941).
258. Morton, M. C. *Trans. Faraday Soc.* 43, 194 (1947).
259. Mott, N. F., and Gurney, R. W. *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1940).
260. Mott, N. F., and Jones, H. *The Theory of Metals and Alloys* (Oxford University Press, New York and London, 1936).
261. Musil, S. *Oestereichische Chemiker-Zeitung* 42, 371, 395. (1939); 44, 125, (1941); *Wiener Chemiker-Zeitung* 45, 217, (1942).
262. Nernst, W. *Zeits. physik. Chem.* 22, 539 (1896).
263. Nix, F. C., and Shockley, W. *Rev. Mod. Phys.* 10, 1 (1938).
264. Oelander, A. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3819 (1932).
265. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem. A* 163, 107 (1933).
266. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem. A* 164, 428 (1933).
267. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem. A* 165, 65 (1933).
268. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem. A* 168, 274 (1934).
269. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem. A* 169, 260 (1934).

270. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem.* A 171, 425 (1935).
271. Oelander, A. *Zeits. physik. Chem.* A 173, 284 (1935).
272. Oelander, A. *Zeits. Metallkunde* 29, 361 (1937).
273. Oelsen, W. *Zeits. Elektrochem.* 43, 530 (1937).
274. Oelsen, W., Kremer, G. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 18, 89 (1936).
275. Oelsen, W., Middel, H. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 19, 1 (1937).
276. Oelsen, W., von Samson-Himmelstjerna, H. O. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* 18, 131 (1936).
277. Ogg, A. *Zeits. physik. Chem.* 42, 225 (1902).
278. Oppenheimer, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 189, 297 (1930).
279. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed. (Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948).
280. Pedder, J. S., and Barratt, S. *J. Chem. Soc. (London)*, 537 (1933).
281. Peierls, R. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 154, 207 (1936).
282. Poindexter, F. E. *Phys. Rev. (2)* 28, 208 (1926).
283. Ramsay, W. J. *Chem. Soc. (London)* 55, 521 (1889).
284. Raynor, G. V. «Progress in the Theory of Alloys», in *Progress in Metal Physics*, ed. by B. Chalmers, Vol. 1, p. 1 (Interscience Publishers, New York, 1949).
285. Reinders, W. *Zeits. physik. Chem.* 42, 225 (1902).
286. Reinders, W. *Zeits. physik. Chem.* 54, 609 (1907).
287. Reinhold, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 171, 181 (1928).
288. Rey, M. *Discussions of the Faraday Society*, № 4, p. 257
289. Richards, T. W., and Conant, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* 44, 601 (1922).
290. Richards, T. W., and Daniels, F. *J. Am. Chem. Soc.* 41, 1732 (1919).
291. Rinck, E. *Ann. chim. (10)*, 18, 395 (1932).
292. Roos, G. D. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 94, 329 (1916).
293. Rose, B. A., Davis, G. J., and Ellingham, H. J. T. *Discussions of the Faraday Society*. № 4, p. 154 (Gurney and Jackson, London, 1948).
294. Rosenqvist, T. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 185, 451 (1949).
295. Rosenqvist, T., and Cox, E. M. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* 188, 1389 (1950).
296. Rushbrooke, G. S. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 166, 296 (1938).
297. Salstrom, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1794, 3385 (1931), 54, 4252 (1932); 55, 1029 (1933).
298. Salstrom, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1272 (1934).
299. Salstrom, E. J., and Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4641 (1930).
300. Salstrom, E. J., and Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4650 (1930).
301. Salstrom, E. J., Kew, T. J., and Powell, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1848 (1936).
302. Samarin, A., Temkin, M., Shvarzman, L. *Acta Physicochimica U. S. S. R.* 20, 421 (1945).
303. von Samson-Himmelstjerna, H. O. *Zeits. Metallkunde* 28, 197 (1936).
304. Sauerwald, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 111, 243 (1920).
305. Sauerwald, F. *Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen* (Springer, Berlin, 1930).
306. Sauerwald, F. *Zeits. Metallkunde* 35, 105 (1943), 41, 97, 214 (1950).
307. Scatchard, G. *Chem. Rev.* 44, 7 (1949).
308. Scatchard, G., and Hamer, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1809 (1935).

309. Schackmann, H., Krings, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **213**, 161 (1933).
310. Schadel, H. M., and Birchenall, C. E., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **188**, 1134 (1950).
311. Schaefer, R. A., and Hovorka, F. *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 479 (1945).
312. Scheil, E. *Zeits. Elektrochem.* **49**, 242 (1943).
313. Scheil, E. *Arch. Eisenhüttenw.* **22**, 37 (1951).
314. Schenck, H. *Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse* (Springer, Berlin, 1932).
315. Schenck, R. *Angew. Chem.* **49**, 651 (1936).
316. Schenck, R. *Zeits. Elektrochem.* **43**, 438 (1937).
317. Schenck, R., Dingmann, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **166**, 148 (1927).
318. Schenck, R., Franz, H., Willecke, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **184** I, (1922).
319. Schenck, R., Keuth, H. *Zeits. Elektrochem.* **46**, 309 (1940).
320. Schenck, R., Knepper, W. *Zeits. Elektrochem.* **43**, 525 (1937).
321. Schenck, R., Kurzen, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **220**, 97 (1934).
322. Schenck, R., Kurzen, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **235**, 97 (1938).
323. Schenck, R., Kurzen, F., Wesselkock, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **206**, 273 (1932).
324. Schenck, R., Laymann, A., Jenckel, E. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **235**, 65 (1938).
325. Schenck, R., Roters, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **211**, 65 (1933).
326. Schenck, R., Schmahl, G. *Zeits. Elektrochem.* **43**, 524 (1937).
327. Schenck, R., Schmahl, G. N., Ruetz, O. *Zeits. Elektrochem.* **42**, 569 (1936).
328. Schenck, R., Wesselkock, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **184**, 39 (1929).
329. Schneider, A., Schmidt, H. *Zeits. Elektrochem.* **48**, 627 (1942).
330. Schneider, A., Stoll, E. K. *Zeits. Elektrochem.* **47**, 519 (1941).
331. Schneider, A., Stoll, E. K. *Zeits. Elektrochem.* **47**, 527 (1941).
332. Schottky, W. *Zeits. Elektrochem.* **45**, 33 (1939).
333. Schottky, W., Ulich, H., Wagner, C. *Thermodynamik* (Springer, Berlin, 1929): (a) p. 220; (b) p. 511; (c) p. 400; (d) p. 341;
334. Schütza, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **239**, 245 (1938).
335. Schuhmann, R., and Moles, O. W. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **191**, 235 (1951).
336. Seith, W., Kraus, W. *Zeits. Elektrochem.* **44**, 98 (1938).
337. Seith, W., Kubaschewski, O. *Zeits. Elektrochem.* **43**, 743 (1937).
338. Seitz, F. *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1940).
339. Seitz, F. *The Physics of Metals* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1943).
340. Seltz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 307 (1934).
341. Seltz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 391 (1935).
342. Seltz, H. *Trans. Elektrochem. Soc.* **77**, 233 (1940).
343. Seltz, H., and DeHaven, J. H. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **117**, 218 (1935).
344. Seltz, H., and DeWitt, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1305 (1938); **61**, 2594 (1939).
345. Seltz, H., and Dunkerley, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1392 (1942).

346. Scherman, C. W., Elvander, H. I., and Chipman, J. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* **188**, 334 (1950).
347. Schockley W. *J. Chem. Phys.* **6**, 130 (1938).
348. Sieverts, A., Jurisch, E., Metz, A. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **92**, 329 (1915).
349. Sieverts, A., Krumbhaar, H. *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.* **43**, 893 (1910).
350. Sieverts, A., Oehme, H. *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.* **46**, 1238 (1913).
351. Smith, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1163 (1946).
352. Stern, O. *Ann. Physik* (4) **49**, 823 (1916).
353. Stern, O. *Ann. Physik* (4) **51**, 237 (1916).
354. Stortenbecker, W. *Zeits. physik. Chem.* **10**, 183 (1892).
355. zur Strassen, H. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **191**, 209 (1930).
356. Strickler, H. S., and Seltz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2084 (1936).
357. Sykes, C. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **148**, 422 (1935).
358. Sykes, C., and Lones, F. W. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **157**, 213 (1936).
359. Tammann, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **107**, 1 (1919).
360. Tammann, G. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **133**, 267 (1924).
361. Tammann, G., Jander, W. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **124**, 105 (1922).
362. Tammann, G., von Samson-Himmelstjerna, H. O. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **216**, 288 (1933).
363. Taylor, J. B. *Phil. Mag.* (5) **50**, 137 (1900).
364. Taylor, N. W. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2865 (1923).
365. Teeter, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3937 (1931).
366. Teeter, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3927 (1931).
367. Tegner, S. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **239**, 126 (1938).
368. Temkin, M. *Acta Physicochimica. U. S. S. R.* **20**, 411 (1945).
369. Tubandt C., Münzing, E. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **160**, 323 (1937).
370. van Laar, J. J. *Versl. Akad. Wetensch. Amsterd.* **11**, 478 (1903).
371. van Laar, J. J. *Versl. Akad. Wetensch. Amsterd.* **12**, 25 (1904).
372. van Laar, J. J. *Proc. Acad. Amsterdam* **14**, 699 (1906).
373. van Laar, J. J. *Sechs Vorträge über das Thermodynamische Potential* (Vieweg, Braunschweig, 1906).
374. van Laar, J. J. *Zeits. physik. Chem.* **63**, 216 (1908).
375. van Laar, J. J. *Zeits. physik. Chem.* **64**, 257 (1908).
376. van Laar, J. J. *Zeits. physik. Chem.* **66**, 197 (1909).
377. van Laar, J. J. *Zeits. physik. Chem.* **72**, 723 (1910).
378. van Laar, J. J. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **185**, 35 (1929).
379. van Laar, J. J. *Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische* (P. Nordhoff, Holland, 1935).
380. van Laar, J. J., Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **145**, 239 (1925).
381. van Laar, J. J., Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **146**, 42 (1925).
382. van Laar, J. J., Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **150**, 329 (1926).
383. van Laar, J. J., Lorenz, R. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* **151**, 331 (1926).
384. Vierk, A. L. *Zeits. Elektrochem.* **54**, 436 (1950).
385. Vierk, A. L., Hauffe, K. *Zeits. Elektrochem.* **54**, 383 (1950).
386. Vogt, W. *Zeits. angew. Chem.* **48**, 734 (1935).
387. Vogt, W. *Zeits. angew. Chem.* **51**, 361 (1938).
388. Wachter, A. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4609 (1932).
389. Wagner, C. *Zeits. physik. Chem.* **119**, 53 (1926).

390. Wagner, C. *Zeits. physik. Chem.* 132, 273 (1928)
391. Wagner, C. *Zeits. physik. Chem.* B 22, 181 (1933).
392. Wagner, C. *Zeits. physik. Chem.* 193, 407 (1943).
393. Wagner, C. *J. Chem. Phys.* 19, 626 (1951).
394. Wagner, C., Engelhardt, G. *Zeits. physik. Chem.* A 159, 241 (1932)
395. Wagner, C., Hammen, H. *Zeits. physik. Chem.* B 40, 197 (1938).
396. Wagner, C., Heller, G., *Zeits. physik. Chem.* B 46, 242 (1940).
397. Wagner, C., Schottky, W. *Zeits. physik. Chem.* B 11, 163 (1930).
398. Wagner, C., Stein, V. *Zeits. physik. Chem.* 192, 129 (1943).
399. Wagner, C., Traud, W. *Zeits. Elektrochem.* 44, 391 (1938).
400. von Wartenberg, H. *Zeits. Elektrochem.* 20, 443, (1914).
401. Weibke, F. *Zeits. anorg. allgem. Chem.* 232, 289 (1937).
402. Weibke, F. *Zeits. Metallkunde* 29, 79 (1939).
403. Weibke, F., Effinger, I. *Zeits. Elektrochem.* 46, 61 (1940).
404. Weibke, F. Kubaschewski, O. *Thermochemie der Legierungen* (Springer, Berlin, 1943).
405. Weibke, F., Matthes, H. *Zeits. Elektrochem.* 47, 421 (1941).
406. Weibke, F., von Quadt, U. *Zeits. Elektrochem.* 45, 715 (1939).
407. Weibke, F., Schrag, G. *Zeits. Elektrochem.* 46, 658 (1940).
408. Weibke, F., Schrag, G. *Zeits. Elektrochem.* 47, 222 (1941).
409. Westgren, A. *Zeits. angew. Chem.* 45, 33 (1932).
410. Westgren, A., and Phragmén, G. *Phil. Mag.* (6) 50, 311 (1925).
411. Westgren, A., Phragmén, G. *Zeits. Metallkunde* 18, 279 (1926).
412. Westgren, A., and Phragmén, G. *Trans. Faraday Soc.* 25, 379 (1929).
413. Wictorin, C. G. *Ann. Physik.* (5) 509 (1938).
414. Williams, E. J. *Proc. Roy. Soc. (London)* A 152, 231 (1935).
415. Yanko, J. A., Drake, A. E., and Hovorka, F. *Trans. Electrochem. Soc.* 89, 357 (1946).
416. Zener, C. «The Role of Statistical Mechanics in Physical Metallurgy», in *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, p. 16 (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1950)
417. von Zawidzki, J. *Zeits. physik. Chem.* 35, 129 (1900).
418. von Zawidzki, J. *Zeits. physik. Chem.* 69, 630 (1909).
419. Zintl, E. *Zeits. angew. Chem.* 52, 1 (1939).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lumsden. *Thermodynamics of Alloys. Inst. of Metals* (London) (1952).
2. J. Hildebrand and R. Scott. *The Solubility of Nonelectrolyts* 3rd ed. Reinold Corpor. (New York) (1950).
3. О. Есин, Н. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов Ч. I. *Металлургиздат*, 1953.
4. О. Есин, Н. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов Ч. II. *Металлургиздат*, 1954.
5. О. Есин. *Журнал физической химии.* 30,3, 1956.
6. С. Ростовцев. *Теория металлургических процессов.* *Металлургиздат*, 1956.
7. В. Кожеуров. *Термодинамика металлургических шлаков.* *Металлургиздат*, 1955.
8. *Применение радиоактивных изотопов в металлургии.* Сборник трудов Института стали. *Металлургиздат*, 1955.

9. Проблемы металловедения и физики металлов. Сборник трудов ЦНИИЧМ. Металлургиздат, 1952.
 10. О. Есин, Н. Гельд. Успехи химии. 22,62 (1953).
 11. А. Самарин, Л. Шварцман. Успехи химии 21,337 (1952).
 12. H. Flood and K. Griothelm, *J. Iron Steel Inst.* 171, 64 (1952).
 13. G. Guest. *Canad. Metals* 15, 16 (1952).
 14. А. Безобразов, А. Самарин. Известия АН СССР ОТН 12, 1790 (1953).
 15. А. Шварцман, А. Самарин. Известия АН СССР ОТН 4, 1955.
 16. J. Partington. *Nature.* 170, 730 (1952).
 17. A. Larson and J. Chipman. *J. of Metals* 5, 1089 (1953).
 18. C. Wagner. *Acta Metallurgica* 2, 242 (1954).
 19. C. Davies. *Trans. Far. Soc.* 49, 529 (1953).
 20. E. Guggenheim. *Trans. Far. Soc.* 49, 24 (1953).
 21. T. Richardson and F. Denies. *Trans. Far. Soc.* 49, 171 (1953).
 22. C. Sherman, I. Chipman *J. of Metals* 4, 597 (1952).
 23. J. Kitebener. *Iron a. Steel* 27, 11 (1954).
 24. E. Turkdogan and L. Leake. *J. Iron. Steel. Inst.* 179, 39 (1955).
 25. E. Turkdogan and R. Хансcock, *J. Iron Steel Inst.* 179, 155 (1955).
 26. Л. Пирсон, Е. Туркдоган. Проблемы современной металлургии № 6(18), 53 (1954).
 27. О. Есин, Н. Ватолин. Изв. АН СССР ОТН 3, 1137 (1953).
 28. D. Spratt and I. Kitcheneg. *J. Steel Inst.* 172. 383 (1952).
 29. В. Кожеуров. Журнал физической химии, 25, 695 (1951).
 30. В. Кожеуров, Д. Лаптев, Журнал физической химии 28, 813 (1954).
 31. В. Аверин, А. Поляков, А. Самарин. Известия АН СССР ОТН 3, 91 (1955).
 32. И. Томили, Л. Шварцман. Известия АН СССР ОТН 12, 1757 (1953).
 33. Я. Уманский, Б. Финкельштейн, М. Блантер. Физические основы металловедения. Металлургиздат. 1955.
 34. М. М. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов. Гостехтеоретиздат, 1956.
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Активность и коэффициент активности 22, 25.
 — — — — вычисление по диаграмме состояния 84
 — — — — вычисление по уравнению Гиббса—Дюгема в бинарных системах 23
 — — — — вычисление по уравнению Гиббса-Дюгема в тройных системах 25
 — — — — в гетерогенных системах 36, 37
 — — — — данные для жидких сплавов 113
 — — — — данные для солевых расплавов 140
 — — — — данные для твердых сплавов 121
 — — — — в разбавленных растворах 32
 — — — — температурная зависимость 34
 — — — — теоретические формулы для неупорядоченных твердых и жидких сплавов 46, 49, 56
 — — — — теоретические формулы для упорядоченных структур 72, 76
 — — — — тройные и многокомпонентные системы 25, 57
 — — — — экспериментальные методы для ионных расплавов 137
 — — — — экспериментальные методы для сплавов 105
 — — — — эмпирические формулы 58, 63

Б

Беспорядок в упорядоченных структурах 72, 75

В

Ван-дер-Ваальса уравнение 48

Г

Гетерогенные системы 35, 82
 Гиббса—Гельмгольца уравнение 33
 Гиббса—Дюгема уравнение 23, 25, 28

Д

Диаграмма состояния и термодинамические функции 35, 82

З

Закон действия масс 127

И

Идеальные разбавленные растворы 31
 — растворы 22, 34, 42
 Избыточная интегральная молярная свободная энергия 25
 — — — энтропия 25
 — парциальная молярная свободная энергия 24
 — — — энтропия 25
 Интегральная молярная теплота смешения (см. Теплота смешения)
 Интерполяционные формулы 58

О

Относительная парциальная и интегральная молярная свободная энергия 18, 19 21
 — — — — вычисление из диаграмм состояния 87
 — — — — вычисление по уравнению Гиббса—Дюгема для бинарных систем 20,
 — — — — вычисление по уравнению Гиббса—Дюгема для тройных систем 25, 28
 — — — — в гетерогенных системах 37
 — — — — данные для твердых сплавов 124
 — — — — в разбавленных растворах 31
 — — — — температурная зависимость 33
 — — — — теоретические формулы для неупорядоченных твердых и жидких растворов 46, 49
 — — — — тройные и многокомпонентные системы 25, 28
 — — — — экспериментальные методы для солевых расплавов 137
 — — — — — сплавов 105
 — — — — эмпирические формулы 90
 Относительная парциальная молярная энтропия 18
 — — — — в идеальных растворах 34, 43
 — — — — в регулярных растворах 34, 46

Относительная парциальная молярная энтропия в упорядоченных структурах 78

— — — теоретическое вычисление для твердых и жидких сплавов 44, 70, 78

Относительные молярные величины 17

П

Парциальная молярная теплота смешения (см. Теплота смешения)

Парциальное давление, экспериментальные методы 105, 137

Парциальные молярные величины 15

Р

Равновесия между сплавами и газовой фазой 138

— — ионными расплавами и газовой фазой 139

— — сплавами и ионными расплавами 144, 151

Разбавленные растворы 31

Растворимость и активность 52

— водорода 52

— углерода в Cu—Ni сплавах 52

Регулярные растворы 34, 46, 85

С

Свободная энергия (см. Относительная интегральная молярная свободная энергия, относительная парциальная молярная свободная энергия)

Степень беспорядка 72, 75, 123

Т

Теплота смешения (теплота образования) 20

— — вычисление из диаграммы состояния 86, 90, 91, 92

— — вычисление из температурной зависимости свободной энергии 40

— — гетерогенные системы 36

— — данные для сплавов 97, 98, 100, 101, 104

— — регулярные растворы 46

— — соотношение между парциальными и интегральными величинами

— — теоретические формулы для твердых и жидких растворов 42, 45, 49, 50

— — экспериментальные методы 93

— — эмпирические формулы 61

Тройные системы 25

У

Уравнения состояния для неупорядоченных твердых и жидких растворов 41

— — для упорядоченных структур 67

Э

Электродвижущая сила (э. д. с.) гальванических элементов 19, 108, 137, 144

Электронное строение сплавов 9

Эмпирические формулы 58, 61, 63

Энтальпия (см. Теплота смешения)

Энтропия (см. Относительная парциальная молярная энтропия)

— — позиционная 44, 46, 77

УКАЗАТЕЛЬ СПЛАВОВ

А. Бинарные системы

- Ag—Al 92, 97
Ag—Au 10, 53, 85, 97, 115, 121
Ag—Bi 97
Ag—Cd 101, 104, 114, 121, 123, 124
Ag—Cu 10, 86, 97
Ag—Hg 109, 127
Ag—Mg 97
Ag—Pb 85, 97, 153
Ag—Pd 10, 52, 86, 153
Ag—Pt 86
Ag—S 58
Ag—Sb 97, 126
Ag—Sn 97, 116
Ag—Te 57
Ag—Zn 100, 104, 114, 121
Al—Ag 97
Al—Ca 100
Al—Ce 100
Al—Co 100
Al—Cu 11, 97, 100
Al—Fe 100
Al—La 100
Al—Mg 97, 100, 114
Al—Na 154
Al—Ni 100
Al—Pr 88, 100
Al—Sn 97
Al—Zn 97, 114
Au—Ag 10, 53, 85, 97, 115, 121
Au—Bi 48, 114
Au—Cd 100, 104, 114, 122, 123, 124
Au—Cu 10, 53, 86, 97, 112, 121, 123, 124, 151
Au—Hg 99, 105
Au—Ni 90, 92
Au—Pb 48, 115, 124
Au—Pd 10, 53, 92, 112
Au—Pt 53, 63, 85, 86, 90, 91
Au—Sb 100, 126
Au—Sn 48, 100, 104, 115, 116
Au—Tl 48, 115
Au—Zn 100, 103, 104, 114
Ba—Bi 100
Ba—Pb 100
Ba—Sb 100
Ba—Sn 100
Bi—Ag 97
Bi—Au 48, 114
Bi—Ba 100
Bi—Ca 100
Bi—Cd 97, 98, 115
Bi—Cu 97
Bi—Hg 114
Bi—Li 100
Bi—Mg 13, 88, 97, 100, 103
Bi—Na 100
Bi—Pb 42, 83, 97, 98, 115, 116
Bi—Sb 97
Bi—Sn 42, 83, 97, 115
Bi—Te 13
Bi—Tl 95, 115, 123, 124
Bi—Zn 92, 99
C—Fe 8, 51, 113, 122
Ca—Al 100
Ca—Bi 88
Ca—Cd 100
Ca—Pb 100
Ca—Sb 100
Ca—Si 100
C—Sn 100
C—Tl 100
Ca—Zn 100
Cd—Ag 100, 104, 114, 121, 123, 124
Cd—Au 100, 104, 114, 122, 123, 124
Cd—Bi 63, 119
Cd—Cu 95, 100, 114, 116
Cd—Hg 114, 123, 124
Cd—Mg 97, 100
Cd—Na 100, 116, 119
Cd—Pb 97, 98, 114, 115, 152, 153
Cd—Sb 12, 63, 95, 97, 100, 115, 119, 124
Cd—Sn 97, 98, 114, 115
Cd—Te 124, 126
Cd—Tl 115, 153
Cd—Zn 86, 97, 98, 100, 108, 114, 115, 117, 118
Ce—Al 100
Ce—Hg 105, 124, 126
Ce—Mg 100
Co—Al 100
Co—Fe 156
Co—Ni 156
Co—Sb 100, 102
Co—Si 97, 100
Co—Sn 97, 100, 104
Co—Te 81
Cr—Ni 112
Cs—Hg 119
Cu—Ag 10, 86, 97
Cu—Al 11, 97, 100
Cu—Au 10, 53, 86, 97, 112, 121, 123, 124, 151
Cu—Bi 97
Cu—Cd 95, 100, 114, 116
Cu—Fe 85
Cu—Ga 11
Cu—Ge 11
Cu—Mn 112
Cu—Ni 52, 85, 112
Cu—Pb 97
Cu—Pd 10
Cu—Pt 121
Cu—S 58
Cu—Sb 97, 100
Cu—Sn 97, 100
Cu—Zn 8, 11, 55, 100, 104, 106, 114, 121, 122, 123, 124, 126
Fe—Al 100
Fe—C 8, 51, 113, 122
Fe—Co 156
Fe—Cr 113
Fe—Cu 85
Fe—Mn 156
Fe—N 68, 74, 122

- Fe—Ni 113, 156
 Fe—S 68, 85, 113, 120
 Fe—Sb 100
 Fe—Se 68
 Fe—Si 85, 96, 97, 100, 103, 155
 Fe—Zn 124
 Hg—Ag 109, 127
 Hg—Au 99, 105
 Hg—Bi 114
 Hg—Cd 114, 123, 124
 Hg—Ce 105, 124, 126
 Hg—Cs 119
 Hg—K 99, 106, 108, 114, 115, 119
 Hg—Na 99, 100, 101, 104, 106, 108, 114, 115, 119, 124, 125
 Hg—Pb 114
 Hg—Sn 62, 97, 98, 114
 Hg—Tl 114, 116, 123, 124
 Hg—Zn 114, 123, 125
 K—Hg 99, 106, 108, 114, 115, 119
 K—Na 97, 151
 La—Al 100
 La—Mg 101
 La—Sn 88
 Li—Bi 100
 Li—Pb 100
 Li—Sb 101
 Li—Sn 101
 Mg—Ag 97
 Mg—Al 97, 100, 114
 Mg—Bi 13, 88, 97, 100, 103
 Mg—Cd 97, 100
 Mg—Ce 100
 Mg—Pb 12, 97, 101, 103, 117, 118
 Mg—Pr 101
 Mg—Sb 101
 Mg—Si 13, 101
 Mg—Sn 12, 88, 97, 100
 Mg—Te 101
 Mg—Zn 97, 101
 Mn—Cu 112
 Mn—Fe 156
 Mn—Ni 156
 N—Fe 68, 74, 122
 Na—Al 154
 Na—Bi 100
 Na—Cd 104
 Na—Hg 99, 100, 104, 106, 108, 114, 115, 119, 124, 125
 Na—K 97, 151
 Na—Pb 101, 115, 119
 Na—Sb 99, 101, 102
 Na—Sn 101, 115, 119
 Na—Te 101
 Na—Tl 115, 119
 Ni—Al 100
 Ni—Au 100
 Ni—Co 156
 Ni—Cr 112
 Ni—Cu 52, 85, 112
 Ni—Fe 113, 156
 Ni—Mn 156
 Ni—Sb 101
 Ni—Si 97
 Ni—Sn 97, 104
 Ni—Te 81
 Pb—Ag 85, 97, 153
 Pb—Au 48, 115, 124
 Pb—Ba 100
 Pb—Bi 42, 83, 97, 98, 115, 116
 Pb—Ca 100
 Pb—Cd 97, 98, 114, 115, 152, 153
 Pb—Cu 97
 Pb—Hg 114
 Pb—Li 100
 Pb—Mg 12, 97, 100, 103, 117, 118
 Pb—Na 100, 115, 119
 Pb—Sb 42, 97, 115
 Pb—Sn 97, 152, 153
 Pb—Te 124, 126
 Pb—Tl 42, 98, 115, 122, 123, 153
 Pb—Zn 92, 99, 114
 Pb—Ag 85, 97, 153
 Pb—Au 48, 115, 124
 Pb—Cu 97
 Pr—Al 88, 100
 Pr—Mg 100
 Pt—Ag 86
 Pt—Au 53, 63, 85, 86, 90, 91
 Pt—Cu 121
 S—Ag 58
 S—Cu 58
 S—Fe 68, 85, 113, 120
 Sb—Ag 97, 126
 Sb—Au 100, 126
 Sb—Ba 100
 Sb—Bi 97
 Sb—Ca 100
 Sb—Cd 12, 63, 95, 97, 100, 115, 119, 124
 Sb—Co 100, 102
 Sb—Cu 97, 100
 Sb—Fe 100
 Sb—Li 101
 Sb—Mg 101
 Sb—Na 99, 100, 102
 Sb—Ni 101
 Sb—Pb 42, 97, 115, 116
 Sb—Sn 42, 97, 115, 116
 Sb—Zn 58, 97, 114, 115, 117, 118, 124
 Si—Ca 100
 Si—Co 97, 100
 Si—Fe 85, 96, 97, 100, 103, 155
 Si—Mg 13, 100
 Si—Ni 97
 Sn—Ag 97, 116
 Sn—Al 97
 Sn—Au 48, 100, 104, 115, 116
 Sn—Ba 100
 Sn—Bi 42, 83, 97, 115
 Sn—Ca 100
 Sn—Cd 97, 98, 114, 115
 Sn—Co 97, 100, 104
 Sn—Cu 97, 100
 Sn—Hg 62, 97, 98, 114
 Sn—La 88
 Sn—Li 101
 Sn—Mg 12, 88, 97, 100
 Sn—Na 104, 115, 119
 Sn—Ni 97, 104
 Sn—Pb 97, 152, 153
 Sn—Sb 42, 97, 115, 116
 Sn—Te 124, 126
 Sn—Tl 42, 98, 115
 Sn—Zn 83, 97, 98, 115
 Te—Ag 57
 Te—Bi 13
 Te—Cd 124, 126
 Te—Co 81
 Te—Mg 101
 Te—Na 101
 Te—Ni 81
 Te—Pb 124, 126
 Te—Sn 126
 Te—Zn 101,
 Tl—Au 48, 115
 Tl—Bi 95, 115, 123, 124
 Tl—Ca 100
 Tl—Cd 115, 153

| | |
|----------------------------------|---|
| Tl—Hg 114, 116, 123, 124 | Zn—Au 100, 103, 104, 104, 106, 114, 121, 122, 123, 124, 126 |
| Tl—Na 115, 119 | Zn—Bi 92,99 |
| Tl—Pb 42, 48, 115, 122, 123, 153 | Zn—Ca 100 |
| Tl—Sn 42, 98, 115 | Zn—Cd 86, 97, 98, 100, 108, 114, 115, 117, 118 |
| Zn—Ag 100, 104, 114, 121 | Zn—Cu 8, 11, 55, 100, |
| Zn—Al 97, 114 | Zn—Hg 114, 123, 125 |
| | Zn—Mg 97, 100 |
| | Zn—Pb 92, 99, 114 |
| | Zn—Sb 58, 97, 114, 115, 117, 118, 124 |
| | Zn—Sn 83, 97, 98, 115 |
| | Zn—Tl 101 |

Б. Тройные системы

| | | |
|-----------------|----------------|-----------------|
| Ag—Al—Fe 92 | Bi—Cd—Pb 121 | Cu—H—Sn 53 |
| Ag—Al—Pb 92 | Bi—Cd—Sn 121 | Cu—H—Zn 53 |
| Ag—H—Pd 52 | Bi—Ce—Hg 120 | Cu—Ni—Zn 55, 56 |
| Ag—Pb—Zn 92 | Bi—Pb—Sn 104 | Fe—Mn—Si 120 |
| Al—Cu—H 53 | C—Cu—Ni 52 | Fe—Ni—Si 120 |
| Al—Cu—Zn 55, 56 | C—Fe—S 120 | Hg—K—Na 57 |
| Al—Cu—Mn 104 | C—Fe—Si 120 | Hg—K—Tl 57 |
| Al—Cu—Ni 104 | Cd—Pb—Sn 121 | Hg—Li—Tl 57 |
| Al—Fe—Ni 104 | Ce—Hg—Sn 120 | Hg—Mg—Sn 120 |
| Al—Fe—Si 104 | Cu—Fe—S 120 | Hg—Na—Tl 57 |
| Au—Hg—Zn 120 | Cu—H—Ni 52, 55 | K—Na—Pb 149 |
| | Cu—H—Pt 55 | |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------------|
| Глава I. Введение. Общие термодинамические соотношения | 7 |
| 1. Введение | 7 |
| 2. Независимые переменные | 13 |
| 3. Основные термодинамические функции | 14 |
| 4. Парциальные молярные величины | 15 |
| 5. Относительные величины | 17 |
| 6. Идеальные растворы | 22 |
| 7. Активности, коэффициенты активности и избыточные величины | 22 |
| 8. Разбавленные растворы | 31 |
| 9. Температурная зависимость свободной энергии | 33 |
| 10. Термодинамические функции гетерогенных систем | 35 |
| Глава II. Уравнения состояния растворов с существенно неупорядоченным распределением атомов | 41 |
| 1. Постановка вопроса и общие предпосылки | 41 |
| 2. Твердые растворы с идеальным поведением | 43 |
| 3. Неидеальные твердые и жидкие растворы | 45 |
| 4. Отклонения от идеальности и электронное строение | 53 |
| 5. Интерполяционные формулы | 58 |
| Глава III. Уравнения состояния растворов с существенно упорядоченным распределением атомов | 67 |
| 1. Постановка задачи | 67 |
| 2. Основные уравнения теории неупорядоченности | 69 |
| 3. Беспорядок в упорядоченной структуре с атомами внедрения и вакансиями атомов только одного компонента | 72 |
| 4. Неупорядоченность замещения | 75 |
| 5. Переход от существенно упорядоченных структур к существенно неупорядоченным | 80 |
| Глава IV. Связь между термодинамическими функциями и диаграммой состояния | 82 |
| 1. Постановка задачи | 82 |
| 2. Равновесия между жидкими и твердыми фазами | 83 |
| 3. Твердые и жидкие растворы с областью несмешиваемости | 89 |
| Глава V. Теплоты образования | 93 |
| 1. Экспериментальные методы | 93 |
| 2. Экспериментальные данные | 96 |
| Глава VI. Свободные энергии, активности и коэффициенты активности | 105 |
| 1. Экспериментальные методы измерения парциальных давлений паров компонентов | 105 |
| 2. Экспериментальные методы измерения электродвижущей силы | 108 |

| | |
|---|--------------|
| 3. Другие методы измерения активностей | .111 |
| 4. Результаты измерений для жидких сплавов | .113 |
| 5. Результаты измерений для сплавов в твердом состоянии | .121 |
| Глава VII. Равновесия жидких сплавов с расплавами окислов, силикатов сульфидов и галогенидов | . 127 |
| 1. Общие и специальные выражения закона действия масс | .127 |
| 2. Измерение активности в солевых расплавах | .137 |
| 3. Измерение электродвижущих сил как основа вычисления кон- стант равновесия | .142 |
| 4. Экспериментальные методы исследования равновесий | .148 |
| 5. Экспериментальные данные | .149 |
| Часто встречающиеся обозначения | .158 |
| Литература | .161 |
| Предметный указатель | .173 |
| Указатель сплавов | .175 |

Автор *К. ВАГНЕР*

Редактор *А. А. Жуховицкий*
Редактор издательства *А. Г. Голякина*

Технический редактор *Е. Б. Вайнштейн*
* * *

Сдано в производство 28/XII 1956 г.

Подписано в печать 2/VIII 1957 г.

Бумага $60 \times 92^{1/16}$ = 11,25 печ. л. =

5,63 бум. л.

Уч.-изд. л. 10,63

T-07361

Заказ 1062

Тираж 5000 экз.

Цена 8 р. 95 к.

* * *

Типография *Металлургиздата*,
Москва, Цветной б., 30

