В. М. Глазов, Л. М. Павлова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Издание 2-е,
переработанное и дополненное

МОСКВА
"МЕТАЛЛУРГИЯ"
1988

Рецензент: докт. техн. наук *А.Г.Морачевский*

УДК 536.7:541.123.24

Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Глазов В.М., Павлова Л.М. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.

Во втором издании (первое – в 1981 г.) даны трактовка, прогноз и расчеты диаграмм состояния двухкомпонентных металлических и полупроводниковых систем. Раскрыты термодинамические закономерности сплавообразования и поведения металлических и полупроводниковых фаз в различных условиях. Разработана проблема термической стабильности конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз. Введен новый раздел, в котором отражены принципы и результаты компьютерного расчета термодинамических свойств на основе данных о фазовых равновесиях. Развиты и описаны методы моделирования структуры растворов и расчета структурных характеристик.

Для научных работников, специализирующихся в области физической химии, металловедения и полупроводникового материаловедения. Ил. 120. Табл. 27. Библиогр. список: 668 назв.

Г $\frac{2605000000\text{-}068}{040(01)-88}$ 126--87

ISBM 5-229-00363-4

© Издательство "Металлургия", 1988

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6

Глава I. **Некоторые общие соотношения химической термодинамики** 9

1. Системы, их свойства и классификация. Термодинамические параметры и уравнение состояния. Термодинамические процессы 9
2. Парциальные мольные величины и их свойства 13
3. Нулевой принцип. Первое и второе начала термодинамики 17
4. Связь энтропии с различными параметрами и некоторые соотношения между производными функциями 23
5. Характеристические термодинамические функции, соотношения Максвелла и уравнения Гиббса–Гельмгольца 27

Глава II. **Учение *о* химических потенциалах и общая теория термодинамического равновесия** 38

1. Фундаментальные теоремы и уравнения. Уравнение Гиббса – Дюгема . . 38
2. Принцип равновесия Гиббса 47
3. Условия фазового и химического равновесия. Действительные и возможные компоненты 53
4. Условия равновесия гетерогенной системы с химическими реакциями. Закон действующих масс 59
5. Критерии устойчивости фаз и гетерогенных систем 67
6. Представления о термодинамической устойчивости неравновесных систем 85
7. Термодинамическая устойчивость бинарной системы и ее структурное толкование 89
8. Принцип смещения равновесия (принцип Гиббса – Ле Шателье) 97
9. Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса – Сторонкина 113
10. Об адекватности различных подходов к выводу принципа обратимого смещения двухфазного равновесия 119
11. Оценка теплот фазовых превращений в моно- и нонвариантных двухкомпонентных системах 124

Глава III. **Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах** 128

1. Общие представления о диаграммах состояния. Зависимость энергии Гиббса от температуры, давления и концентрации 128
2. Обоснование основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем методом геометрической термодинамики 136
3. p–T–x диаграммы двухкомпонентных систем. Общие представления о p–T–x диаграммах двухкомпонентных систем 166

Глава IV. **Термодинамическая теория растворов** 188

1. Обобщенное понятие раствора. Термодинамическая классификация растворов 188
2. Системы сравнения термодинамических свойств растворов, функции смешения и законы идеальных растворов 190
3. Бесконечно разбавленные растворы и их термодинамические свойства 198
4. Коэффициент активности, избыточные термодинамические функции и законы неидеальных растворов 207
5. Термодинамические функции гетерогенных смесей 219

Глава V. **Модельные представления термодинамических свойств фаз в двухкомпонентных конденсированных системах** 224

1. Модель регулярного раствора и ее модификации 224
2. Модель атермических растворов и ее модификации 234

3. Представление термодинамических функций растворов в виде различных рядов по температуре и концентрации 239
4. Модели ассоциированных растворов 252

Глава VI. **Аналитическое описание фазовых равновесий в двухкомпонентных системах** 270
1. Строгие интегральные термодинамические уравнения кривых моновариантного равновесия в двойных системах с различным характером взаимодействия компонентов 270
2. Анализ кривых фазовых равновесий в двухкомпонентных системах на основе теории идеальных растворов 279
3. Уравнения кривых моновариантного равновесия в различных приближениях теории растворов 285
4. Термодинамическое обоснование ретроградного солидуса и его расчет в различных приближениях теории растворов 292
5. Уравнение кривой ликвидуса и термодинамический анализ систем с инконгруэнтно плавящимся соединением 302
6. Аналитическое описание кривых фазовых равновесий на основе теории ассоциированных растворов 306

Глава VII. **Прогнозирование диаграмм состояний двухкомпонентных систем** 322
1. Взаимосвязь основных типов диаграмм фазовых равновесий с характером межмолекулярного взаимодействия 322
2. Вывод основных типов диаграмм фазовых равновесий методом общей касательной на основе модели регулярного раствора 328
3. Прогнозирование простейших типов фазовых диаграмм на основе кривых равных значений энергии Гиббса равновесных фаз 335
4. Прогнозирование характера фазовых равновесий в двухкомпонентных системах на основе модели идеального ассоциированного раствора 339

Глава VIII. **Термодинамические исследования диссоциации химических соединений** 345
1. Форма и положение максимума на кривых ликвидуса и солидуса в системах с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами 345
2. Термодинамическое обоснование возможности оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений 349
3. Экспериментальное исследование радиуса кривизны ликвидуса и оценка на его основе степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений в точке их плавления 359
4. Оценка температурной зависимости константы диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения на основе данных о кривизне ликвидуса . . 375
5. Оценка степени диссоциации соединений на основе данных о предельных значениях коэффициентов активности компонентов 378
6. Расчет степени диссоциации соединений на основе исследований волюметрических свойств 383
7. Оценка степени диссоциации химических соединений в точке плавления на основе формально-математических моделей растворов 387
8. Изменение степени диссоциации соединения вдоль кривой ликвидуса . . 395
9. Термодинамическое обоснование схемы диссоциации соединений 402
10. Диссоциация соединений A_mB_n в квазибинарных растворах 407

Глава IX. **Фазовые равновесия и структура растворов в двухкомпонентных системах** 416
1. Флуктуационные структурные факторы 416
2. Расчет характеристик структуры жидких растворов в бинарных системах на основе данных по фазовым равновесиям 425

3. Оценка структурных факторов $S^{I}_{xx}(0)$, $S^{L}_{NN}(0)$ и $S^{L}_{Nx}(0)$ в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями на основе данных по кривизне ликвидуса 432
4. Общие соотношения, характеризующие взаимосвязь парциальных структурных факторов Фабера – Займана с другими характеристиками структуры раствора 442
5. Расчет характеристик структуры жидких растворов в функции волнового числа для бинарных систем с конгруэнтно плавящимися соединениями на основе модели жестких сфер 452
6. Расчет функции радиального распределения в бинарных растворах с химическими превращениями на основе модели жестких сфер 462

Глава X. **Определение термодинамических свойств растворов из данных по фазовым равновесиям в двухкомпонентных системах** 469

1. Ограничивающие неравенства для термодинамических свойств растворов 469
2. Корректный подход к решению обратной задачи 472
3. Компьютерное решение некорректно поставленной обратной задачи . . . 478

Глава XI. **Компьютерное моделирование химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах** 511

1. Постановка задачи 511
2. Алгоритм поиска минимума энергии Гиббса гетерогенной системы с идеальными растворами 513
3. Решение задачи с учетом неидеального поведения конденсированных фаз 522

Библиографический список 528

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическая термодинамика и учение о фазовых равновесиях играют важную роль в развитии технологических процессов в современной металлургии, электронной, нефтеперерабатывающей, химической и других отраслях промышленности. Теперь уже трудно представить себе разработку новых технологических процессов в указанных отраслях техники без предварительного термодинамического рассмотрения и обоснования. Это обусловлено тем, что химико-технологические процессы, зачастую очень сложные, практически трудно, а в ряде случаев и просто невозможно обосновать экспериментально, тогда как предварительные термодинамические расчеты позволяют успешно выйти на первоначальный вариант процесса и даже оптимизировать его. В настоящее время химическая термодинамика переживает второе рождение, поскольку многие сложные технологические задачи, считавшиеся ранее неразрешимыми, теперь значительно легче и достаточно надежно решаются с помощью средств вычислительной техники.

Ускорение научно-технического прогресса, предусмотренное в Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986–1990 годы и на период до 2000 года, немыслимо без широкой разработки и внедрения гибких технологий. Их оптимизация тесно связана с использованием методов химической термодинамики в сочетании с возможностями компьютерной техники. В технологии металлических и полупроводниковых материалов химическая термодинамика позволяет давать термодинамическое обоснование и составлять прогнозирующие расчеты процессов глубокой очистки веществ и, в первую очередь полупроводников, методами дистилляции и кристаллизации.

Важнейшим направлением развития термодинамического метода является термодинамическое компьютерное моделирование технологических процессов в различных отраслях промышленности и, в первую очередь, в металлургии и в электронной технике. При моделировании различных процессов большую роль играют термодинамические характеристики участвующих в процессе веществ и протекающих реакций, данные о характере фазовых равновесий, оценки поведения различных соединений при нагреве и т.п.

Существенна роль химической термодинамики также в решении проблемы управляемого синтеза и получения материалов (металлических и полупроводниковых) с заданными свойствами. Здесь следует отметить термодинамику гетерогенных равновесий, поскольку построение (экспериментальное или расчетное) и анализ соответствующих диаграмм состояния двойных, тройных и более сложных систем в сочетании с данными о молекулярном строении соответствующих фаз и сведениями о кинетике гетерогенных процессов позволяет найти связи между условиями синтеза, составом и физико-химическими свойствами получаемых материалов и структур. Одним из основных направлений экспериментальных и расчетных работ является построение и анализ диаграмм состояния типа давление – температура – состав, т.е. *p-T-x* диаграмм.

Сведения, аккумулированные в фазовых диаграммах этого типа, позволяют осуществлять направленный синтез соединений и твердых растворов, регулировать стехиометрический состав, создавать необходимые соотношения между компонентами, проводить легирование, в особенности, летучим компонентом, выращивать объемные монокристаллы и тонкие слои с заданной степенью совершенства структуры и соответствующими свойствами.

Приведенный перечень задач, решаемых на основе анализа характера гетерогенных равновесий, свидетельствует об их практической важности в технологии материалов самого различного назначения и об актуальности общей проблемы термодинамического анализа фазовых диаграмм.

Всем этим вопросам посвящена монография "Химическая термодинамика и фазовые равновесия", первое издание которой вышло в 1981 г. За последнее десятилетие появилось много новых интересных работ в нашей стране и за рубежом. Вследствие этого книга была коренным образом переработана и существенно дополнена новыми главами.

Значительно переработаны первые две главы, содержащие рассмотрение общих вопросов химической термодинамики и теории термодинамического равновесия. Во вторую главу введены новые разделы, касающиеся представлений о термодинамической устойчивости неравновесных систем и структурного толкования термодинамической устойчивости бинарных систем, а также возможности оценки дифференциальных мольных теплот фазовых превращений в моно- и нонвариантных двухкомпонентных системах.

В третьей главе появился большой новый раздел, в котором даются общие представления о p-T-x- диаграммах. Материал четвертой и пятой глав первого издания полностью перепланирован и в новом издании дан более последовательно в IV, V и VI главах. Введены новые главы VII, IX, X и XI, в которых рассмотрены различные подходы к прогнозированию диаграмм состояния двухкомпонентных систем, взаимосвязь фазовых равновесий со структурой растворов, расчеты термодинамических свойств растворов на основе данных по фазовым равновесиям и, наконец, моделирование химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

Материал VI главы первого издания представлен в VIII главе и значительно расширен работами авторов, выполненными за последнее пятилетие. В этой главе обсуждены вопросы диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений на основе экспериментальных исследований кривизны ликвидуса в точке их плавления.

При обсуждении этой проблемы широко использована развитая И.Р.Пригожиным теория ассоциативных равновесий.

Таким образом, в результате переработки и значительных добавлений, по-существу, получилась новая книга, в которой рассмотрен значительно более широкий круг вопросов по сравнению с предыдущим изданием. Почти во всех главах представлены результаты собственных исследований авторов, проводившихся ими на кафедре физической хи-

мии Московского института электронной техники за последние два десятилетия. Кроме того, учтены практически все, относящиеся к тематике книги труды отечественных и зарубежных авторов. При разработке многих вопросов авторы широко использовали современную вычислительную технику, благодаря применению которой стало возможным решение многих задач.

Авторы выражают надежду, что их труд сыграет определенную роль в развитии затронутых проблем и послужит делу широкого применения термодинамического метода к анализу равновесий в металлических, полупроводниковых, солевых, органических и других системах.

С чувством глубокой признательности авторы отмечают роль покойного чл.-корр. АН СССР Я.И.Герасимова, с которым в свое время обсуждалась проблематика этой книги.

Авторы искренне благодарят проф. Г.Ф.Воронина за полезные замечания и пожелания, а также канд. хим. наук М.В.Глазова отметившего ряд неточностей, которые были устранены при подготовке нового издания книги.

Авторы глубоко признательны рецензенту данного издания проф. А.Г.Морачевскому, взявшему на себя нелегкий труд по прочтению рукописи и сделавшему ряд полезных замечаний, учет которых способствовал улучшению книги. Авторы благодарят также акад. Н.М.Жаворонкова, проф. В.Б.Лазарева и проф. В.А.Федорова за поддержку. Наконец, авторы выражают признательность своим коллегам по работе проф. А.С.Пашинкину за полезные дискуссии, а также Л.И.Этажовой и Г.Г.Тимошиной за помощь в оформлении рукописи.

Глава I

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Системы, их свойства и классификация. Термодинамические параметры и уравнение состояния. Термодинамические процессы

Как известно, термодинамический метод является универсальным методом изучения многих разнообразных процессов, позволяющим обобщать наблюдаемые явления с целью установления взаимосвязей между ними.

Широкое применение этого метода к анализу процессов, связанных с изменением химического состава в рассматриваемых материальных объектах, привело к выделению особой термодинамической дисциплины, получившей название химической термодинамики. Творцом химической термодинамики следует по праву считать Дж. Гиббса [1].

Раскрытие глубоких изменений, сопровождающих перераспределение масс реагирующих веществ, в свою очередь, оказало исключительно сильное воздействие на развитие термодинамического метода.

Таким образом, области применения термодинамического метода необычайно широки и, следовательно, целесообразно сформулировать самые общие представления, позволяющие абстрагироваться от специфики отдельных веществ и рассматривать материальные тела и их взаимодействия как сферу приложения термодинамического метода в целом.

Поэтому прежде чем перейти к изложению основ метода химической термодинамики, необходимо сформулировать ряд основных понятий и определений, строгость обозначения которых диктуется исключительной жесткостью взаимосвязей, возникающих при конкретном рассмотрении различных материальных объектов с помощью термодинамического метода.

Материальный объект (и даже его части) или определенную совокупность материальных объектов, гипотетически выделенных из окружающей среды, принято называть системой. Система, в которой происходит материальный обмен между составляющими ее телами (массообмен или теплообмен), называется термодинамической. Термодинамический метод применим лишь к системам, состоящим из большого числа молекул, т.е. к макроскопическим системам.

Система имеет точные пространственные границы, отделяющие ее от окружающей среды. Этими границами могут служить реальные физические поверхности раздела или воображаемая математическая поверхность. Система может быть однородной и неоднородной, причем в последнем случае она может быть макро- и микронеоднородной (состоящей из отдельных однородных тел или имеющей непрерывно изменяющуюся степень однородности, например, градиент концентрации).

Состав системы целесообразно с физико-химической точки зрения выражать отношением числа молей каждого вещества к общему числу

молей всех составляющих систему веществ. Если система содержит n_1 молей вещества A_1, n_2 молей вещества A_2 и т.д., то мольная доля, например, первого вещества определится из выражения

$$x_1 = n_1 \mid \sum_i n_i. \tag{1.1}$$

Очевидно

$$\sum_i x_i = 1. \tag{1.2}$$

Целесообразно вместо понятия "вещество" пользоваться понятием "компонент". Под компонентами понимают вещества, составленные из атомов или молекул одного сорта. Это определение предварительное и не учитывает возможности протекания химических реакций. Понятие "материальный объект" целесообразно заменить понятием "фаза", под которой понимается любое однородное тело, отличающееся от ближайшего окружения резким изменением свойств на границах. Это определение – также предварительное. Строгое термодинамическое обоснование его будет дано после изложения основ термодинамического метода.

В зависимости от степени изолированности систем от окружающей среды различают изолированные, закрытые и открытые системы.

Системы, которые не взаимодействуют с окружающей средой, называют и з о л и р о в а н н ы м и. Системы, которые не обмениваются с окружающей средой частицами (атомами, молекулами, ионами) образующих их веществ, но взаимодействуют с ней иным путем (например, посредством теплообмена, механической работы, излучения), называют закрытыми. Системы, которые обмениваются с окружающей средой частицами всех составляющих веществ или части веществ, называют о т к р ы т ы м и.

Состояние системы может быть определено совокупностью ее свойств. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, называются т е р м о д и н а м и ч е с к и м и п а р а м е т р а м и. Различают внешние и внутренние параметры.

Те макроскопические величины, которые определяются взаимодействием внешних тел по отношению к данной системе, называются внешними параметрами, а те, которые определяются взаимодействием и состоянием частей, составляющих данную систему, – внутренними. Первоначальный выбор независимых термодинамических параметров может быть любым, но если он уже сделан, то его нельзя произвольно менять в процессе решения задачи, и поэтому все переходы от одной совокупности независимых параметров к другой нужно проводить в соответствии с математическими правилами.

Независимые термодинамические параметры чаще всего поддаются непосредственному измерению (например, температура, давление, мольный или удельный объем, концентрация и т.д.).

Различают интенсивные параметры (или факторы интенсивности) и экстенсивные (или факторы емкости). Интенсивными называют параметры, значения которых не зависят от массы системы. Это все молярные

и удельные свойства, температура, давление. Интенсивные свойства могут иметь одни и те же значения во всей системе или изменяться от точки к точке. Величины их не аддитивны. Экстенсивными называются такие свойства, величины которых пропорциональны массе системы. Они обладают аддитивностью. Это объем системы, ее масса или число молей и т.д. Интенсивные свойства – это специфические свойства системы в данном состоянии. Поэтому в качестве независимых термодинамических параметров обычно используют интенсивные свойства.

Если ограничиться изучением термодинамических свойств простой системы, т.е. не принимать во внимание влияние внешних силовых полей (например, гравитационного, электростатического или магнитного) и, кроме того, предположить, что система находится в покое, то состояние ее однозначно определится тремя величинами; объемом V, давлением p и абсолютной температурой T. Объем, давление и температура связаны между собой зависимостью, которая в самом общем виде выражается уравнением

$$f(p, V, T) = 0. \tag{1.3}$$

Уравнения, связывающие между собой параметры состояния, называются уравнениями состояния*. Соотношение (1.3) – термическое уравнение состояния.

При переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от способа, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т.е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. С математической точки зрения, утверждение независимости изменения свойств от пути эквивалентно тому, что бесконечно малое изменение свойства является полным дифференциалом.

Согласно теореме математического анализа, интеграл от полного дифференциала не зависит от пути интегрирования. Справедливо и обратное утверждение: если изменение какой-либо величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы. В качестве примера простой системы может служить идеальный газ. Для описания поведения газа необходимы лишь два из трех параметров состояния, так как третий параметр определится из термического уравнения состояния.

Комбинируя законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака–Шарля, получим уравнение Клапейрона:

$$pV = nRT, \tag{1.4}$$

где R – универсальная газовая постоянная; n – число молей.

Смесь идеальных газов также подчиняется уравнению состояния вида (1.4). В этом случае n равно общему числу молей смеси, а общее давле-

---

* Многочисленные уравнения состояния реальных газов и их анализ рассмотрены в монографии М.П.Вукаловича и И.И.Новикова [2].

ние p, согласно закону Дальтона, – сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь, т.е.

$$p = p_A + p_B + p_C + \ldots, \tag{1.5}$$

где p_A, p_B, p_C – парциальные давления составляющих смеси.

Введем предварительно одно из самых важных понятий термодинамики – "термодинамическое равновесие". Если состояние системы не изменяется с течением времени, т.е ее параметры сохраняют постоянное значение, то такая система находится в состоянии равновесия. Следует подчеркнуть, что при термодинамическом равновесии постоянное значение имеют только параметры, характеризующие данную систему в целом. Понятие "абсолютного" равновесия или "равновесия с учетом всех мыслимых изменений" не имеет физического смысла.

Равновесные процессы характеризуются тем, что между свойствами системы, претерпевающей равновесное изменение состояния, в течение всего процесса существует определенная зависимость, описываемая уравнением состояния типа (1.3), тогда как при неравновесных процессах само понятие давления, температуры и других параметров, определяющих состояние системы, часто теряет всякий смысл, так как в различных точках в один и тот же момент эти величины могут обладать совершенно различными численными значениями.

Термодинамические процессы могут быть также обратимыми и необратимыми. Понятие обратимых и необратимых изменений было введено М.Планком в 1879 г. [3].

Обратимым является равновесный процесс, если при проведении его в обратном направлении система приходит в начальное состояние и во внешней среде при этом не происходит никаких изменений. Те процессы, которые не удовлетворяют этому условию, называются необратимыми. К их числу, следовательно, относятся все неравновесные процессы, а также равновесные процессы, допускающие обращение, но с изменением окружающей среды.

Понятие "обратимый процесс" является более общим, чем понятие "равновесный процесс". Действительно, при совершении равновесного процесса конкретной системой необязательно, чтобы в сопряженных системах процессы также были равновесными.

Если термодинамическая система осуществляет процесс в прямом и обратном направлениях и в результате последнего возвращается в исходное состояние, то считают, что такая система совершила циклический, или круговой процесс.

В зависимости от условий протекания в термодинамике различают изотермический, изобарический, изохорический и адиабатический процессы.

2. Парциальные мольные величины и их свойства

Рассмотрим парциальные мольные величины, играющие важную роль в термодинамике однородных систем, состоящих из двух или большего числа компонентов.

Положим, что Y является каким-либо экстенсивным свойством данной однородной системы, содержащей n_i молей вещества A_i, зависящим от температуры, давления и количеств различных составных частей системы, т.е. можно записать

$$Y = f(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k). \tag{1.6}$$

Тогда величина $\bar{y}_i$, определяемая соотношением

$$\bar{y}_i = (\partial Y/\partial n_i)_{T, p, n_j \neq i}, \tag{1.7}$$

называется парциальной мольной величиной вещества A_i.

В отличие от молярных парциальные мольные величины могут быть положительными и отрицательными, так как молярные величины характеризуют свойства системы, а парциальные мольные величины – изменения свойств.

Для расчета величины $\bar{y}_i$ не всегда удобно прибегать к соотношению (1.7), поскольку на практике термодинамические свойства однородной системы обычно характеризуют через приведенные значения V, т.е. значения, отнесенные или к одному молю, или к единице массы системы. Тогда вместо (1.6) можем записать

$$y = f(T, p, x_1, x_2, \ldots, x_k), \tag{1.8}$$

где по определению

$$y = Y/n. \tag{1.9}$$

При T = const и p = const, на основании (1.9), принимая во внимание соотношения (1.1), (1.2) и (1.7), нетрудно убедиться, что

$$\bar{y}_i = y + \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{p, T, x_j} - \sum_k x_k \left(\frac{\partial y}{\partial x_k}\right)_{p, T, x_j}. \tag{1.10}$$

или

$$\bar{y}_i = y - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial y}{\partial x_k}\right)_{p, T, x_j}. \tag{1.11}$$

Выражения (1.10) и (1.11) более удобны по сравнению с (1.6) для аналитической обработки данных и компьютерного програмирования.

На основе (1.11) для бинарной системы можем записать

$$\bar{y}_1 = y - x_2 \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{T, p}, \tag{1.12}$$

$$y_2 = y + x_1 \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{T, p}. \tag{1.13}$$

Выведем некоторые уравнения, связывающие парциальные мольные величины. Поскольку любое экстенсивное свойство является однородной функцией первого порядка от независимых переменных $n_1, n_2, \ldots, n_k$, то, согласно теореме Эйлера, можно записать

$$\sum_i \frac{\partial f(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k)}{\partial n_i} n_i \equiv f(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k). \qquad (1.14)$$

С учетом соотношения (1.7) выражение (1.14) можно представить в следующем виде:

$$Y = \sum_i n_i \bar{y}_i. \qquad (1.15)$$

В уравнении (1.15) отражена связь между экстенсивным свойством и парциальными мольными величинами составляющих систему веществ. Из него следует, что значение экстенсивного свойства можно определить, если известны количества и парциальные мольные свойства отдельных веществ.

Продифференцируем (1.15) по n_j ($j = 1, 2, \ldots, k$) при постоянных p и T.

С учетом соотношения (1.7) для каждого j получим

$$\sum_i n_i (\partial \bar{y}_i / \partial n_j)_{p, T, n_i} = 0 \qquad (1.16)$$

или

$$\sum_i n_i (\partial \bar{y}_j / \partial n_i)_{p, T, n_j} = 0. \qquad (1.17)$$

Отсюда следует, что значения парциальных мольных величин не являются независимыми. Для системы, состоящей из двух веществ, уравнение (1.16) принимает вид:

$$n_1 (\partial \bar{y}_1 / \partial n_1)_{p, T, n_1} + n_2 (\partial \bar{y}_2 / \partial n_1)_{p, T, n_2} = 0. \qquad (1.18)$$

Уравнения (1.16) и (1.18) описывают зависимость между приращением какой-либо величины $\bar{y}_i$ и других величин этого рода в случае бесконечно малого изменения состава системы при постоянных давлении и температуре.

Соотношения (1.15) и (1.16) называются в химической термодинамике парциальными мольными условиями. В соответствии с теоремой Эйлера соотношение (1.17) характеризует парциальные мольные величины как однородные функции нулевого порядка, т.е. для всех i

$$\bar{y}_i (T, p, ln_1, ln_2, \ldots, ln_k) = \bar{y}_i (T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k). \qquad (1.19)$$

Это значит, что если масса компонентов увеличивается в l раз, то значения парциальных мольных величин остаются неизменными. Таким образом, парциальные мольные величины являются интенсивными параметрами, поскольку они зависят не от общего количества отдельных частей, а только от состава, т.е. от относительного количества составных частей.

Парциальные мольные величины, как и всякие интенсивные свойства, определяются давлением, температурой и относительным количеством составных частей или составом системы.

Если речь идет об одном моле системы, то уравнения (1.15) и (1.16) можно записать в следующей форме:

$$Y = \sum_i x_i \bar{y}_i, \tag{1.20}$$

$$\sum_i x_i (\partial \bar{y}_i / \partial x_j) = 0. \tag{1.21}$$

Применяя уравнения (1.21) к бинарной системе, получим, выбрав в качестве независимой переменной x_2,

$$x_1 (\partial \bar{y}_1 / \partial x_2)_{p,\ T} + x_2 (\partial \bar{y}_2 / \partial x_2)_{p,\ T} = 0 \tag{1.22}$$

или

$$(\partial \bar{y}_1 / \partial x_2)_{p,\ T} / (\partial \bar{y}_2 / \partial x_2)_{p,\ T} = -x_2 / x_1. \tag{1.23}$$

Анализ зависимости парциальных мольных свойств от состава позволяет получить информацию о физико-химической природе данной однородной системы. При этом сравнивают значения $\bar{y}_i$ при бесконечном разбавлении, наличие и положение точек перегиба, экстремальных точек, предельные наклоны $(\partial \bar{y}_i / \partial x_i)_{p,\ T}$ при $x_i \to 0$. Ясно, что ценность анализа определяется надежностью расчета функций $\bar{y}_i = f(x_i)$. Вопросы рационального расчета парциальных мольных величин, их доверительных интервалов являются предметом специального рассмотрения (см. например [4–10]).

Представим в этой связи еще несколько полезных в практическом отношении выражений между парциальными мольными величинами.

Для бинарной системы [11] уравнение типа (1.22) наряду с выражениями

$$\int_0^1 [(\bar{y}_1 - y_1^0) - (\bar{y}_2 - y_2^0)]\, \mathrm{d}x_1 = 0 \tag{1.24}$$

или

$$\int_0^1 (\bar{y}_1 - y_1^0)\, \mathrm{d}x_1 = \int_0^1 (\bar{y}_2 - y_2^0)\, \mathrm{d}x_1 \tag{1.25}$$

можно использовать как необходимые (но недостаточные) критерии взаимной согласованности парциальных мольных величин $\bar{y}_i$, полученных различными методами, где верхний индекс "0" при функции y относится к составляющей i в чистом виде.

При нахождении парциального мольного свойства одной из составляющих бинарной системы $(\bar{y}_2)$ по известным значениям парциальных мольных величин другой составляющей $(\bar{y}_1)$ с помощью уравнения (1.22) целесообразно [5, 6] вместо выражения

$$\bar{y}_2 = y_2^0 - \int_1^{x_2} \frac{x_1}{x_2}\, \mathrm{d}y_1 \tag{1.26}$$

пользоваться соотношением вида:

$$\bar{y}_2 = y_2^0 - \frac{x_1}{x_2}\bar{y}_1 - \int_1^{x_2} \frac{\bar{y}_1}{x_2^2}\,dx_2. \qquad (1.27)$$

Уравнения, связывающие различные парциальные мольные свойства составляющих раствора между собой, аналогичны по форме записи с выражениями взаимосвязи между соответствующими мольными величинами для систем постоянного состава в том случае, если эта взаимосвязь линейная.

Например, используя выражение для коэффициента сжимаемости газа z [12] вида

$$z = pV/RT, \qquad (1.28)$$

можем записать по аналогии

$$\bar{z}_i = p\bar{v}_i/RT, \qquad (1.29)$$

где $\bar{z}_i$ и $\bar{v}_i$ – парциальный мольный коэффициент сжимаемости и парциальный мольный объем составляющей i.

Если связь между свойствами системы нелинейная, то равенство типа (1.29) не является справедливым.

Например, плотность однородной системы связана с объемом соотношением

$$\rho = 1/v_{\text{уд}}, \qquad (1.30)$$

где $v_{\text{уд}}$ – удельный объем.

Легко убедиться, что равенство типа (1.29) в данном случае не правомерно, т.е.

$$\bar{\rho}_i \neq 1/\bar{v}_{\text{уд},\,i}\ . \qquad (1.31)$$

Действительно, из соотношения

$$n\rho = n/v_{\text{уд}} = n^2/nv_{\text{уд}} \qquad (1.32)$$

следует, что

$$\bar{\rho}_i = \left[\frac{\partial(n\rho)}{\partial n_i}\right]_{p,\,T,\,n_j \neq i} = \frac{2}{v_{\text{уд}}} - \frac{1}{v_{\text{уд}}^2}\left[\frac{\partial(nv_{\text{уд}})}{\partial n_i}\right]_{p,\,T,\,n_j \neq i} =$$

$$= \frac{1}{v_{\text{уд}}}\left(2 - \frac{\bar{v}_{\text{уд}i}}{v_{\text{уд}}}\right). \qquad (1.33)$$

Отсюда видно, что связь $\bar{\rho}_i$ с $\bar{v}_{\text{уд}i}$ не является пропорциональной, как это следует из уравнения типа (1.29), и определяется более сложным выражением.

Используя соотношение (1.33), можно показать, что в общем случае плотность однородной системы можно рассчитать с помощью выражения

$$\sum_i M_i \bar{\rho}_i = \frac{1}{v_{уд}} \left(2 - \frac{\sum_i M_i \bar{v}_{уд\,i}}{v_{уд}}\right) = \rho, \qquad (1.34)$$

где M_i – массовая доля составляющей i.

Из соотношения (1.23) следует, что производные $(\partial \bar{y}_1/\partial x_2)$ и $(\partial \bar{y}_2/\partial x_2)$ всегда имеют обратные знаки; при $x_1 = x_2 = 0{,}5$ наклоны кривых $\bar{y}_1 = f(x_2)$, $\bar{y}_2 = f(x_2)$ одинаковы и отличаются только по знаку; если одна кривая имеет максимум, то другая кривая при том же составе – минимум.

Поведение парциальных мольных величин при бесконечном разбавлении можно также рассмотреть с помощью уравнения (1.23). Положим, например, что $x_2 \to 0$. Тогда могут возникнуть две ситуации: $(\partial \bar{y}_1/\partial x_2)_{p,T}$ может стремиться к нулю или оставаться конечной величиной. В последнем случае производная $(\partial \bar{y}_2/\partial x_2)_{p,T}$ должна стремиться к бесконечности, так как ее произведение на стремящееся к нулю соотношение x_2/x_1 остается конечным. Другими словами, если $x_2 = 0$, то кривая $\bar{y}_1$ становится горизонтальной, а кривая $\bar{y}_2$ – вертикальной.

3. Нулевой принцип. Первое и второе начала термодинамики

Принято считать, что системы находятся в термическом равновесии, если между ними при отсутствии теплоизоляции не происходит теплообмена. Вполне очевидно, что при соприкосновении в различной степени нагретых тел с течением времени устанавливается одинаковая температура. Это заключение является одним из четырех постулатов термодинамики и называется законом термического равновесия (нулевой принцип).

В современной термодинамике этот закон сформулирован Фаулером следующим образом: если система 1 находится в состоянии термического равновесия по отдельности с системами 2 и 3, то эти две системы находятся в состоянии термического равновесия между собой.

Рассмотрим три простые системы, способные обмениваться теплотой. Запишем условие термического равновесия системы 1 с системой 2 в виде уравнения:

$$f^{12} - (p^1, V^1; p^2, V^2) = 0. \qquad (1.35)$$

Аналогично для систем 1 и 3 справедливо

$$f^{13}(p^1, V^1; p^3, V^3) = 0. \qquad (1.36)$$

Далее, согласно нулевому принципу в равновесии должны находиться также системы 2 и 3, т.е.

$$f^{23}(p^2, V^2; p^3, V^3) = 0. \qquad (1.37)$$

Поскольку все переменные оказываются взаимосвязанными, соотношение (1.37) должно выводиться из выражений (1.35) и (1.36). Математически это возможно, если рассматриваемые переменные будут присутствовать в комбинации как некоторые функции, например p^1 и V^1

должны входить в виде функции $x(p^1, V^1)$; p^2 и V^2 – в виде функции $y(p^2, V^2)$; p^3 и V^3 – в виде функции $z(p^3, V^3)$. Тогда уравнения (1.35) – (1.37) можно представить в виде

$$f^{12}(x, y) = 0; \tag{1.38}$$

$$f^{13}(y, z) = 0; \tag{1.39}$$

$$f^{23}(x, z) = 0. \tag{1.40}$$

Теперь принципиально возможно исключить одну из трех переменных в каких-либо двух из этих уравнений. Например, уравнения (1.38) и (1.39) можно решить относительно y и приравнять результаты.

Если аналогично использовать другую пару уравнений, то в конечном итоге можно записать равенство трех функций:

$$x(p^1, V^1) = y(p^2, V^2) = z(p^3, V^3). \tag{1.41}$$

Это дает основание считать, что существует некоторое свойство системы $t(p, V)$ такого рода, что из условий $t^1 = t^2$ и $t^1 = t^3$ следует $t^2 = t^3$. Это свойство называется эмпирической температурой. Таким образом, термический принцип равновесия ведет к аналитическому критерию термического равновесия, определяемого равенством температур. Приведенный закон позволяет установить, является температура двух тел одинаковой или разной и по этому признаку судить о направлении теплового потока или об его отсутствии.

Опыты Б.Румфорда, Ч.Дарвина, Ж.Гей-Люссака, Дж.Джоуля – В.Томсона свидетельствуют об эквивалентности тепла и работы. Принципиальное значение имеют работы Р.Майера, который дал совершенно правильное толкование знаменитого опыта Ж.Гей-Люссака и вычислил механический эквивалент теплоты для кругового процесса.

Систематические, прецизионно поставленные опыты Джоуля, последовавшие за открытием Р.Майера, полностью доказали постоянство механического эквивалента тепла для системы, совершающей круговой процесс. На основе этого можно сделать следующее заключение: в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь. Так формулируется закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы. Этот закон был назван Р.Клаузиусом первым началом термодинамики.

Из принципа эквивалентности вытекает невозможность создания вечного двигателя, т.е. такого двигателя, который непрерывно бы производил работу без затрат энергии.

В общей форме принцип эквивалентности можно записать

$$\oint \delta Q = \oint \delta A, \tag{1.42}$$

где δQ и δA – бесконечно малые теплота и работа. Знак $\oint$ обозначает интегрирование по замкнутому контуру.

Рассмотрим важнейшие следствия из принципа эквивалентности тепла

и работы. Представим себе изолированную систему. Для изолированной системы внутренняя энергия U постоянна, т.е. $U = \text{const}$, а следовательно, $dU = 0$.

Теперь представим, что мы сообщаем системе какое-то количество тепла. Если объем при этом остается постоянным, то никакой работы, связанной с расширением, не происходит, и все сообщаемое системе тепло пойдет на изменение внутренней энергии. Если при нагревании изменяется и объем, то подводимое тепло будет расходоваться не только на изменение внутренней энергии, но и на совершение внешней работы, т.е. работы расширения. Следовательно,

$$\delta Q = dU + \delta A \tag{1.43}$$

или в интегральной форме

$$Q = \Delta U + A. \tag{1.44}$$

Условимся считать тепло, подводимое к системе, положительным, а тепло, отданное системой, отрицательным. Тогда уравнение (1.44) можно представить в виде

$$Q = (U_{II} - U_I) + A, \tag{1.45}$$

т.е. сообщаемая теплота идет на повышение запаса внутренней энергии от U_I до U_{II} и на совершение внешней работы. Уравнение (1.45) – математическое выражение первого начала термодинамики.

Для случая, когда единственным видом работы, который совершает система, является работа расширения, уравнение (1.45) принимает вид

$$Q = U_{II} - U_I + \int_{V_I}^{V_{II}} p\,dV. \tag{1.46}$$

Отсюда при $p = \text{const}$

$$Q_p = U_{II} - U_I + p(V_{II} - V_I) \tag{1.47}$$

или

$$Q_p = H_{II} - H_I = \Delta H, \tag{1.48}$$

$$dQ_p = dH. \tag{1.49}$$

Таким образом, теплота, поглощаемая в процессе, протекающем при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы H, если единственным видом работы является работа расширения.

Согласно первому закону термодинамики, при переходе одной формы энергии в другую полная энергия изолированной системы сохраняется. Но несмотря на то, что закон сохранения энергии отражает основной принцип всех природных явлений, он не определяет, какие из них на самом деле могут совершаться и какие нет. Ответ на этот вопрос дает второй закон, или второе начало, термодинамики. В фундаментальном труде французского инженера Карно [14] "Размышления о движущей силе огня и

о машинах, способных развивать эту силу" (1824 г.) предпринята первая, еще весьма несовершенная попытка сформулировать то, что в настоящее время называется вторым началом термодинамики. В своей работе Карно поставил три основных вопроса: 1) необходимое условие для преобразования тепла в работу; 2) условие, при котором трансформация тепла в работу может достичь максимального эффекта; 3) зависит ли коэффициент полезного действия тепловой машины, дающей максимальный эффект, от природы рабочего вещества. Карно отмечает, что к.п.д. всех обратимых тепловых машин одинаковы и зависят не от рода работающего тела, а только от предельных температур, между которыми эти машины работают. Идеи Карно математически развил Клапейрон (1834 г.), который также впервые предложил графическое изображение цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат идеального газа.

Дальнейшее развитие второй закон получил в трудах Клаузиуса (1850 г.) и Томсона (1851 г.) [14].

Клаузиус формулировал второе начало термодинамики следующим образом: теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более теплому. Позднее выражение "самопроизвольно" Клаузиус заменил другим – "без компенсации", т.е. без каких-либо изменений термодинамического состояния рабочего тела или других участвующих в процессе тел. Такая формулировка второго закона термодинамики именуется постулатом Клаузиуса. Справедливость постулата Клаузиуса в его первой формулировке представляется самоочевидной и подтверждается совокупностью опытных данных, связанных в первую очередь с наблюдениями. Этот постулат Клаузиуса надо понимать в широком аспекте. Как неоднократно указывал Клаузиус, это положение ни в коем случае не должно просто означать, что тепло непосредственно не переходит от более холодного тела к более теплому (последнее само собой понятно и следует уже из определения температуры). Настоящий смысл положения Клаузиуса заключается в том, что тепло вообще никаким способом с помощью какого бы то ни было процесса не может быть перенесено с более холодного тела на более теплое без того, чтобы не произошли другие изменения ("компенсация"). Только пользуясь этим более широким толкованием положения Клаузиуса, отмечает Планк [3], можно, исходя из него, делать заключение относительно каких угодно природных процессов. Планк формулирует второе начало термодинамики так: невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара.

Согласно Планку, необратимость природных процессов в целом может быть выражена следующим образом: процессы, которые никаким способом нельзя полностью обратить, называются необратимыми; все остальные процессы обратимы. Например, невозможно каким бы то ни было способом полностью обратить процесс, при котором тепло возникает благодаря трению, т.е. если падающий груз, будучи соединен с соответствующим механизмом, превратит работу в тепло, произведя трение в воде

или ртути при помощи колеса с лопастями, то совершенно невозможно провести процесс в обратном направлении так, чтобы груз и вся система заняли бы точно прежнее положение, так как часть энергии в виде тепла необратимо рассеется в окружающей среде.

Обратимые процессы протекают бесконечно медленно. Процессы, идущие с измеримой быстротой, не могут быть обратимыми, потому что благодаря их скорости внутреннее распределение энергии не успевает в точности следовать за изменением внешних условий. Это влечет за собой некоторое удаление от теплового равновесия, которое неизбежно связано с факторами необратимости. Поскольку обратимый процесс складывается из совокупности ряда состояний равновесия, которое не требует изменений в окружающем пространстве, он может пройти как в прямом, так и в обратном направлениях.

Таким образом, обратимые процессы, как и вообще всякие процессы, осуществимые в идеальных условиях, хотя и невозможны в действительности, тем не менее имеют некоторую реальность в том смысле, что они не противоречат законам природы, и если их нельзя воспроизвести в полном виде, то можно воссоздать приблизительно и притом с любой степенью приближения. Очевидно, что реальные процессы отличаются один от другого по степени необратимости.

В термодинамике количественной мерой степени необратимости процессов является введенная Р.Клаузиусом функция состояния, названная им энтропией.

Согласно Клаузиусу, степень необратимости процесса целесообразно определять не с помощью количества переданного тепла Q, а с помощью величины приведенного тепла Q/T. Значение Q/T в необратимом процессе и является возрастанием энтропии системы. Если мы обозначим энтропию S в начале процесса через S_1, а в конце его через S_2, то

$$S_2 - S_1 = Q/T. \tag{1.50}$$

Физический смысл энтропии достаточно сложен. Выражая изменение энтропии в необратимом процессе как разность энтропий в конце и в начале процесса, мы тем самым уже подразумеваем, что энтропия является свойством системы, т.е. функцией параметров состояния, поэтому изменение энтропии не зависит от характера протекания процесса, а определяется только параметрами его начала и конца.

Рассматривая энтропию как функцию состояния и включая в число параметров состояния состав, будем иметь

$$\mathrm{d}S = (\partial S/\partial T)_{p,\,n}\mathrm{d}T + (\partial S/\partial p)_{T,\,n}\mathrm{d}p + \sum_i (\partial S/\partial n_i)_{T,\,p,\,n_j}\mathrm{d}n_i\,. \tag{1.51}$$

Энтропия является экстенсивным свойством, обладающим аддитивностью. Математическое доказательство существования энтропии хорошо прослеживается в методе Клаузиуса.

Из последовательного рассмотрения цикла Карно [14] следует, что к.п.д. η обратимой машины можно представить в виде

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1, \tag{1.52}$$

где Q_1 – количество тепла, передаваемое рабочему телу нагревателем, Q_2 – количество тепла, отдаваемое рабочим телом холодильнику, T_1 и T_2 – максимальная и минимальная температура теплообмена рабочего тела с источником теплоты соответственно.

На основе уравнения (1.52) для любого обратимого цикла имеем

$$\oint (\delta Q/T) = 0.$$

Так как интеграл по замкнутому контуру от $\delta Q/T$ равен нулю, и, следовательно, изменение этой величины не зависит от формы пути, то $\delta Q/T$ есть полный дифференциал некоторой функции параметров состояния S, которую, как отмечалось, Клаузиус назвал энтропией.

Следовательно, для обратимого процесса имеем

$$\mathrm{d}S = \delta Q/T, \ \delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{1.53}$$

Соотношение (1.53) является основным для толкования второго начала термодинамики и для развития термодинамики вообще.

Как известно [15], во всех случаях к.п.д. необратимой машины Карно η' меньше к.п.д. обратимой машины η, т.е.

$$\eta' < \eta. \tag{1.54}$$

Тогда на основе зависимости (1.52) с учетом выражения (1.54) приходим к заключению, что приведенная теплота нагревателя в необратимой машине Карно меньше приведенной теплоты холодильника. Поэтому

$$\oint (\delta Q_{\text{необр}}/T) < 0. \tag{1.55}$$

В дифференциальной форме в общем виде получим

$$T\mathrm{d}S \geqslant \delta Q, \tag{1.56}$$

где знак неравенства соответствует необратимым изменениям, а знак равенства обратимым.

Выражение (1.56) представляет собой полную математическую формулировку второго начала термодинамики в дифференциальном виде.

Из рассмотрения аналитического выражения второго начала термодинамики в виде (1.56) следует, что энтропия может служить критерием направленности термодинамического процесса.

Исходя из уравнения первого закона термодинамики (1.43) и соотношения (1.56), в общем случае получаем:

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U + \delta A. \tag{1.57}$$

Выражение (1.57) является объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики. Отсюда следует, что при необратимом процессе работа, совершаемая системой, всегда меньше, чем при обратимом процессе в данных условиях. Поэтому работа обратимого процесса – максимальная.

4. Связь энтропии с различными параметрами и некоторые соотношения между производными функциями

Для решения задач, связанных с использованием энтропии, целесообразно рассмотреть ее зависимость от других термодинамических величин.

Из уравнения (1.57) для обратимого процесса будем иметь

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{1}{T}\,p\,\mathrm{d}V. \tag{1.58}$$

или, выражая внутреннюю энергию через энтальпию, можно записать

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}H - \frac{1}{T}V\mathrm{d}p, \tag{1.59}$$

где все дифференциалы суть полные дифференциалы, так как S, V, H, V и p являются функциями состояния. Следовательно, $1/T$ представляет собой интегрирующий множитель.

Выражения (1.58) и (1.59) можно рассматривать как объединенные формулы для обоих начал термодинамики, описывающие обратимые изменения состояния, т.е. эти уравнения относятся к такому бесконечно малому изменению состояния, которое переводит систему из состояния равновесия в бесконечно близкое состояние, являющееся также состоянием равновесия. Для необратимых изменений эти уравнения неверны.

Из математического анализа следует, что полный дифференциал должен удовлетворять соотношениям взаимности. В случае простой системы мы имеем лишь две независимые переменные и одно соотношение взаимности. Из сравнения выражения для полного дифференциала внутренней энергии при переменных T и V и уравнения первого начала термодинамики

$$\delta Q = [\,(\partial U/\partial V)_T + p\,]dV + (\partial U/\partial T)_V dT. \tag{1.60}$$

Подставив значение δQ из выражения (1.60) в уравнение второго начала термодинамики, получим

$$dS = T^{-1}[\,(\partial U/\partial V)_T + p\,]dV + T^{-1}\,(dU/dT)_V dT, \tag{1.61}$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\,[\,T^{-1}\,(\partial U/\partial T)_V\,] = \frac{\partial}{\partial T}\,[\,T^{-1}\,(\partial U/\partial V)_T + p/T\,]. \tag{1.62}$$

После дифференцирования и несложных преобразований получим

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p. \tag{1.63}$$

Соотношение (1.63) характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе.

Подставив уравнение (1.63) в выражение (1.61), окончательно получим

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V. \tag{1.64}$$

или (с учетом соотношения между частными производными параметров уравнения состояния)

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_p/(\partial V/\partial p)_T. \quad (1.65)$$

Сравнивая выражение для полного дифференциала энтальпии простой системы при переменных T и p с уравнением первого начала термодинамики, найдем

$$\delta Q = (\partial H/\partial T)_p dT + [(\partial H/\partial p)_T - V]dp. \quad (1.66)$$

Используя выражения (1.66) и (1.53), получим

$$dS = T^{-1}[(\partial H/\partial p)_T - V]dp + T^{-1}(\partial H/\partial T)_p dT. \quad (1.67)$$

Соотношение взаимности в этом случае можно записать следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial p}[T^{-1}(\partial H/\partial T)_p]_T = \frac{\partial}{\partial T}[T^{-1}(\partial H/\partial p)_T - V/T]_p. \quad (1.68)$$

После дифференцирования

$$(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V. \quad (1.69)$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе.

Подставив выражение (1.69) в уравнение (1.67), получим

$$(\partial S/\partial p) = -(\partial V/\partial T)_p. \quad (1.70)$$

Выражения (1.63) и (1.69) являются термодинамическими уравнениями состояния, так как производные $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial H/\partial p)_T$ налагают термодинамическое условие, которому должно удовлетворять любое эмпирическое уравнение состояния.

Уравнения (1.63) и (1.70) позволяют, используя данные о термических свойствах вещества, находить внутреннюю энергию и энтальпию, и, наоборот, по ним вычислять термические свойства вещества.

Наконец, найдем зависимость энтропии от температуры.

Из определения истинной теплоемкости

$$C = \delta Q/dT. \quad (1.71)$$

Подставив в выражение (1.71) значение δQ из (1.53), имеем

$$C = TdS/dT. \quad (1.72)$$

Это выражение справедливо для любого бесконечно малого изменения температуры в системе независимо от того, каким путем оно происходит. Обычно нагревание проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

В соответствии с уравнением (1.72) получим:

при $p = \text{const}$

$$dS = C_p d\ln T \quad (1.73)$$

или

$$(\partial S/\partial T)_p = C_p/T; \tag{1.74}$$

при $V = \text{const}$

$$dS = C_V d\ln T \tag{1.75}$$

или

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V T, \tag{1.76}$$

где C_p и C_V – теплоемкость простой системы при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Продифференцировав уравнения (1.74) и (1.76) соответственно по p и по V с учетом того, что

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V \qquad C_p = (\partial H/\partial T)_p, \tag{1.77}$$

получим:

$$\partial^2 S/\partial T\partial p = T^{-1}(\partial C_p/\partial p)_T = T^{-1}(\partial^2 H/\partial T\partial p); \tag{1.78}$$

$$\partial^2 S/\partial T\partial V = T^{-1}(\partial C_V/\partial V)_T = T^{-1}(\partial^2 U/\partial T\partial V). \tag{1.79}$$

На основании уравнений (1.69) и (1.78)

$$(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p. \tag{1.80}$$

Согласно выражению (1.79) с учетом соотношения (1.63), найдем

$$(\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 p/\partial T^2)_V. \tag{1.81}$$

В простейших случаях при постоянных объеме и давлении интегрирование соотношений (1.73) и (1.75) приводит к следующим выражениям для энтропии:

$$S(p, T) = \int (C_p/T)dT + \text{const}; \tag{1.82}$$

$$S(V, T) = \int (C_V/T)dT + \text{const}. \tag{1.83}$$

Если мы хотим найти увеличение энтропии вещества, температура которого повышается при постоянном давлении или объеме от T_{I} до T_{II}, то, очевидно, необходимо знать характер температурной зависимости теплоемкости.

Разность энтропий двух состояний вычислить особенно просто, если обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Это имеет место, например, при агрегатных превращениях. Тогда на основании уравнения второго начала термодинамики

$$s^{\text{o}}_{\text{II}} - s^{\text{o}}_{\text{I}} = q/T, \tag{1.84}$$

где q – скрытая теплота фазового превращения, отнесенная к одному молю вещества; s – мольная энтропия; верхний индекс «$^{\text{o}}$» означает индивидуальное вещество.

Формулу (1.84) можно использовать для вычисления изменения энтропии при обратимом плавлении тел, испарении и т.д. Здесь тоже надо раз-

личать случаи, когда $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$. При постоянном объеме не совершается никакой работы, и скрытая теплота равна увеличению внутренней энергии Δu°, а при постоянном давлении она равна увеличению энтальпии Δh°:

$$q_V = \Delta u^{\circ}; \quad q_p = \Delta h^{\circ}. \tag{1.85}$$

Рассматривая изотермический переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, например жидкости в пар (кипение), отметим, что равновесие существует при давлении пара, равном внешнему приложенному давлению.

В этом случае $(\partial S/\partial V)_T$ тождественно равно $\Delta s^{\circ}/\Delta v^{\circ}$, где Δs° и Δv° увеличение энтропии и объема в расчете на 1 моль испарившегося вещества. Тогда, согласно выражению (1.64), можно записать

$$dp/dT = \Delta s^{\circ}/\Delta v^{\circ} \tag{1.86}$$

или, учитывая соотношения (1.84) и (1.85) для фазового перехода жидкость – пар,

$$dp/dT = \Delta h^{\circ}_V [T^{\circ}_{\text{в}} (v^{\circ G} - v^{\circ L})]^{-1}, \tag{1.87}$$

где Δh°_V – теплота испарения; $v^{\circ G}$ и $v^{\circ L}$ – мольные объемы пара и жидкости при температуре кипения (индексы G и L соответствуют газообразной и жидкой фазам); $T^{\circ}_{\text{в}}$ – температура кипения чистого вещества.

Выражение (1.87) – известное уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Оно является, по существу, прямым следствием второго начала термодинамики.

При переходе жидкости в пар объем пара во много раз превышает объем жидкости, в связи с чем значением $v^{\circ L}$ в формуле (1.87) можно пренебречь. Тогда

$$dp/dT = \Delta h^{\circ}_V (v^{\circ G} T^{\circ}_{\text{в}})^{-1}. \tag{1.88}$$

Выражение (1.86) носит общий характер и может быть использовано для любых фазовых переходов.

Для процесса плавления уравнение Клапейрона – Клаузиуса имеет особое значение, поскольку оно характеризует наклон кривой равновесия кристаллы – жидкость. В этой связи его целесообразно представить в следующем виде:

$$dT/dp = T^{\circ}_m (v^{\circ L} - v^{\circ S})/\Delta h^{\circ}_m. \tag{1.89}$$

В этом уравнении производная dT/dp имеет смысл барического коэффициента кривой плавления вещества и характеризует изменение температуры плавления T°_m в зависимости от давления, Δh°_m – теплота плавления.

Учитывая взаимосвязь между объемом и плотностью вещества, уравнение (1.89) можно записать в виде

$$dT/dp = (\rho^S - \rho^L)(\Delta S^{\circ}_m \rho^L \rho^S)^{-1}, \tag{1.90}$$

где индекс S соответствует твердой фазе; ΔS^{o}_{m} – энтропия плавления, отнесенная к единице массы.

Важно подчеркнуть, что для испарения и плавления скрытая теплота, а следовательно, и энтропия фазового превращения всегда положительна, тогда как разность удельных объемов в случае плавления может быть и положительной, и отрицательной. Последнее наблюдается у воды, однако не является исключением, как это отмечено в ряде работ [16] и др., и характеризует довольно распространенное явление в природе, особенно присущее полупроводникам, отличающимся рыхлой упаковкой в твердом состоянии [17].

Из уравнений (1.89) и (1.90) непосредственно вытекает закономерность, согласно которой при $v^{oL} - v^{oS}$ или $\rho^{S} - \rho^{L} < 0$ производная dp/dT отрицательна, и, следовательно, с повышением давления температура плавления снижается. В случае, когда $v^{oL} - v^{oS} > 0$ или $\rho^{S} - \rho^{L} > 0$, температура плавления возрастает, так как производная dp/dT положительна.

5. Характеристические термодинамические функции, соотношения Максвелла и уравнения Гиббса – Гельмгольца

Непосредственное применение обоих начал термодинамики дает возможность решать разнообразные конкретные задачи. Метод воображаемых обратимых циклов, который во всех случаях приводит к правильному решению задачи, нельзя считать совершенным, поскольку он требует чисто искусственных построений и обходных путей при решении конкретных задач. Поэтому широкое распространение получил другой, более простой метод – метод термодинамических (характеристических) функций, который называют методом Гиббса.

Понятие характеристических функций в термодинамику было впервые введено Массье (1869 г.). Гиббс дал этим функциям несколько иное определение и последовательно применил их к решению ряда вопросов химической термодинамики.

Характеристическими называются функции состояния системы, через производные которых наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. При этом под термодинамическими свойствами понимают такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. Термин "характеристические функции" не совсем удачен, поскольку он создает впечатление, что характеристичность есть свойство функции. В действительности же характеристичность функции есть следствие выбора независимых переменных (параметров состояния).

Необходимость введения характеристических функций Гиббс обосновал следующим образом. Объединенное уравнение двух начал термодинамики для обратимых процессов (1.58) связывает пять переменных: T, S, U, p и V, определяющих состояние системы, находящейся в равновесии. Каждую из указанных величин можно рассматривать и как параметр состояния, и как функцию состояния. Для определения сос-

тояния системы ограничимся пока случаем двух независимых переменных. Тогда остаются три неизвестных параметра, для определения которых, помимо уравнения (1.58), необходимо иметь еще два уравнения, связывающих те же величины между собой.

Вторым уравнением может быть термическое уравнение состояния, а третье уравнение можно построить, учитывая соотношения между параметрами или функциями состояния, вытекающие из конкретных свойств рассматриваемой системы. Это уравнение, приводящее к решению задачи, содержит новую функцию, которая и называется термодинамической функцией.

Гиббс вводит четыре функции, которые и называют характеристическими: внутреннюю энергию U, энтальпию H, изохорно-изотермический F и изобарно-изотермический G потенциалы.*

Систематика Гиббса следует непосредственно из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики (1.58), которое целесообразно представить в виде

$$dU = TdS - pdV. \tag{1.91}$$

Рассмотрим последовательно вывод характеристических функций и определим значения частных производных. Согласно уравнению (1.91), внутренняя энергия является функцией независимых параметров S и V. Поскольку внутренняя энергия есть функция состояния, ее дифференциал является полным и, следовательно,

$$dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV. \tag{1.92}$$

Уравнение (1.91) должно тождественно удовлетворяться при любых значениях dS и dV. Это возможно только в одном случае, если

$$(\partial U/\partial S)_V = T; \tag{1.93}$$

$$(\partial U/\partial V)_S = -p. \tag{1.94}$$

Следовательно, согласно определению, внутренняя энергия является характеристической функцией при переменных S и V.

При другом же выборе переменных это сделать невозможно. Если данную термодинамическую функцию рассматривать как функцию таких переменных, для которых она не является характеристической, то другие сопряженные термодинамические величины невозможно выразить в явном виде с помощью этой функции.

Вывод остальных характеристических функций (H, F и G) основан на преобразовании Лежандра, которое состоит в том, что одновременно с изменением независимых переменных, стоящих в правой части равенства (1.91), меняется и функция, стоящая под знаком дифференциала

---

* В соответствии с рекомендуемой терминологией [18], функции F и G предлагается называть соответственно энергией Гельмгольца и энергией Гиббса. Этими терминами мы в дальнейшем и будем пользоваться.

и левой части этого равенства. Вычитая $d(TS)$ из обеих частей уравнения (1.91), после несложных преобразований получим

$$d(U - TS) = -SdT - pdV. \tag{1.95}$$

Уравнение (1.95) есть полный дифференциал функции

$$F = U - TS, \tag{1.96}$$

которая введена впервые Массье, а Гельмгольц назвал ее свободной энергией. Из уравнения (1.95) следует, что F является функцией T и V. Записав выражение для полного дифференциала как суммы частных производных, получим

$$dF = (\partial F/\partial T)_V dT + (\partial F/\partial V)_T dV. \tag{1.97}$$

Сравнивая выражения (1.95) и (1.97), будем иметь

$$(\partial F/\partial T)_V = -S; \tag{1.98}$$

$$(\partial F/\partial V)_T = -p. \tag{1.99}$$

Следовательно, энергия Гельмгольца является характеристической функцией. Используя преобразование Лежандра, перейдем к независимым переменным S и p. Прибавив $d(pV)$ к обеим частям уравнения (1.91), после некоторых преобразований найдем

$$d(U + pV) = TdS + Vdp. \tag{1.100}$$

Полученное выражение есть полный дифференциал энтальпии $H = U + pV$, которая, следовательно, является характеристической функцией двух независимых переменных S и p. Учитывая, что H – это функция состояния, можно записать

$$dH = (\partial H/\partial S)_p dS + (\partial H/\partial p)_S dp. \tag{1.101}$$

Сравнивая выражения (1.100) и (1.101), получим

$$(\partial H/\partial S)_p = T; \tag{1.102}$$

$$(\partial H/\partial p)_S = V. \tag{1.103}$$

Вычитая из обеих частей уравнения (1.91) дифференциал $d(TS - pV)$ и переходя к независимым переменным T и p, будем иметь

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp. \tag{1.104}$$

Таким образом, полученное выражение – полный дифференциал новой функции G:

$$G = U - TS + pV = F + pV. \tag{1.105}$$

Из уравнения (1.104) следует, что G – это функция температуры и давления. Функция G является характеристической при независимых переменных T и p. Ее также ввел Массье.

Однако именно Гиббс раскрыл ее глубочайший смысл и широко ис-

пользовал в развитии химической термодинамики. Собственно поэтому функция G и получила название энергии Гиббса.

Учитывая, что энергия Гиббса есть функция состояния, можно записать

$$dG = (\partial G/\partial T)_p dT + (\partial G/\partial p)_T dp. \quad (1.106)$$

Сравнивая выражение (1.104) и (1.106), получим

$$(\partial G/\partial T)_p = -S; \quad (1.107)$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V. \quad (1.108)$$

Больше преобразований уравнения (1.91), аналогичных приведенным, сделать нельзя. В итоге имеем четыре характеристические функции U, H, F, G. Беря частные производные этих функций по соответствующим параметрам, получим восемь выражений: (1.93) и (1.94); (1.98) и (1.99); (1.102) и (1.103); (1.107) и (1.108), которые имеют большое значение и смысл при решении различных физико-химических задач. Ими мы в дальнейшем и будем пользоваться. Как уже отмечалось, термодинамических функций множество и в принципе роль термодинамической функции может играть любой параметр состояния, например, энтропия или объем. Однако параметры состояния, взятые в виде таких произвольных функций, характеризуются сложными соотношениями между частными производными. Это нетрудно показать, используя ту же последовательность рассуждений, что и при выводе четырех характеристических функций [19]. В некоторых же работах [20] энтропию причисляют к характеристическим функциям.

Вторые производные термодинамических потенциалов*, взятые по сопряженным независимым переменным, с учетом соотношений (1.93), (1.94), (1.98), (1.99), (1.102), (1.103), (1.107), (1.108) приводят к различным взаимосвязям между термодинамическими параметрами системы:

$$\partial^2 U/\partial S \partial V = (\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V; \quad (1.109)$$

$$\partial^2 F/\partial T \partial V = (\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V; \quad (1.110)$$

$$\partial^2 H/\partial S \partial p = (\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p; \quad (1.111)$$

$$\partial^2 G/\partial T \partial p = -(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p. \quad (1.112)$$

Соотношения (1.109) – (1.112) являются следствиями объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики и считаются основными дифференциальными уравнениями. Впервые они были получены Дж. Максвеллом.

---

* Подробно дифференциальные соотношения термодинамики рассмотрены в монографии В.В.Сычева [21].

Продифференцируем уравнение (1.107) по T при $p = \text{const}$:

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p. \tag{1.113}$$

С учетом выражения (1.74) будем иметь

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -C_p/T. \tag{1.114}$$

Продифференцировав (1.114) по p при $T = \text{const}$ и поменяв в левой части уравнения порядок дифференцирования, получим

$$[\partial^2 (\partial G/\partial p)_T/\partial T^2]_p = -T^{-1} (\partial C_p/\partial p)_T. \tag{1.115}$$

Учитывая равенство (1.108), на основании выражения (1.115) приходим к соотношению, аналогичному (1.80). Зная уравнение состояния и значение C_p при одном давлении, можно, пользуясь полученным уравнением, вычислить C_p при других давлениях.

Аналогчно из выражений (1.98) и (1.76) найдем

$$(\partial^2 F/\partial T^2)_V = -C_V/T. \tag{1.116}$$

Продифференцировав уравнение (1.116) по V при $T = \text{const}$ и, изменив в левой части порядок дифференцирования, с учетом соотношения (1.99) приведем к выражению, аналогичному (1.81).

Многие величины, выражаемые через частные производные (с которыми приходится иметь дело при термодинамическом рассмотрении специальных вопросов), нельзя непосредственно измерить на опыте. Поэтому представление таких производных через экспериментально доступные величины играет чрезвычайно важную роль. Простые оценки показывают, что даже для небольшого числа независимых переменных, определяющих состояние системы, процедура пересчета частных производных представляется весьма трудоемкой.

Если состояние однофазной системы описывается n-независимыми переменными, то общее число частных производных составляет величину $2n!/(n-1)!(n-1)!$. Среди них только $n(n+1)/2$ произвольно выбранных будут функционально независимыми. Остальные частные производные можно выразить через этот набор независимых частных производных. Отсюда непосредственно вытекает значение рациональных способов таких расчетов, среди которых наиболее известны метод последовательных исключений Бриджмена и метод определителей Якоби (более подробно см. работы [22, 23]). Общий и весьма изящный способ расчета рассматриваемых характеристик разработан Гилмором [24, 25]. Проиллюстрируем его на примере простой однородной системы. Для такой системы из 24 частных производных три являются независимыми. В качестве независимых частных производных удобно выбрать легко поддающиеся экспериментальному определению функции, а именно:
мольную теплоемкость при постоянном давлении

$$T(\partial s/\partial T)_p = c_p, \tag{1.117}$$

коэффициент термического расширения

$$\frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_p = \alpha_p, \tag{1.118}$$

коэффициент изотермической сжимаемости

$$-\frac{1}{V}(\partial V/\partial p)_T = \beta_T. \tag{1.119}$$

"Линейный" и "нелинейный" алгоритмы Гилмора (соответственно для нахождения первого и более высокого порядка частных производных термодинамических величин) основаны на интерпретации частных производных типа (1.117) – (1.119) как матричных элементов тензора чувствительности*.

Для иллюстрации рассчитаем производную $(\partial V/\partial T)_S$, используя "линейный" алгоритм Гилмора.

Если выбрать в качестве независимых координат T и $-p$, а зависимых S и V, то линейный тензор чувствительности для простой системы можно записать в виде:

$$\begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}. \tag{1.120}$$

Учитывая равенства (1.117) – (1.119) и соотношение Максвелла типа (1.112), перепишем (1.120) в виде

$$\begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} cp/T & v\alpha_p \\ V\alpha_p & v\beta_T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}. \tag{1.121}$$

где δ – приращение соответствующих величин в результате внешнего воздействия на систему.

Далее умножим левую часть уравнения (1.112) на единичную матрицу:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_p/T & v\alpha_p \\ v\alpha_p & v\beta_T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}. \tag{1.122}$$

Для нахождения искомой производной $(\partial v/\partial T)_S$ перейдем в (1.122) к новым независимым переменным (T и S). В результате соответствующих перестановок получим:

$$\begin{bmatrix} -v\alpha_p & 0 \\ -v\beta_T & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} -\delta p \\ \delta v \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_p/T & -1 \\ v\alpha_p & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta s \end{pmatrix}. \tag{1.123}$$

Отсюда имеем

---

* Более подробно указанные понятия рассматриваются в теории управления [26 – 28].

$$\begin{pmatrix} \delta p \\ \delta v \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -v\alpha_p & 0 \\ -v\beta_T & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} c_p/T & -1 \\ v\alpha_p & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta s \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{c_p}{Tv\alpha_p} & \dfrac{1}{v\alpha_p} \\ v\alpha_p - \dfrac{c_p\beta_T}{T\alpha_p} & \dfrac{\beta_T}{\alpha_p} \end{bmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta s \end{pmatrix}. \qquad (1.124)$$

В новых независимых координатах T и s, соответствующий тензор чувствительности для простой однородной системы, включающий в качестве матричного элемента искомую производную $(\partial v/\partial T)_S$, можно представить в виде:

$$\begin{pmatrix} -\delta p \\ \delta v \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_S & -\left(\dfrac{\partial p}{\partial s}\right)_T \\ \left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_S & \left(\dfrac{\partial v}{\partial s}\right)_T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta s \end{pmatrix}. \qquad (1.125)$$

Сравнение матричных элементов в (1.124) и (1.125) сразу же дает выражение для производной $(\partial v/\partial T)_S$ вида

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = v\alpha_p - \frac{c_p\beta_T}{T\alpha_p}. \qquad (1.126)$$

Частные производные типа $(\partial U/\partial p)_T$, $(\partial p/\partial U)_G$ и т.п., включающие термодинамические потенциалы, легко вычислить с помощью "линейного" алгоритма Гилмора несколькими способами.

а. Метод дополнения

К системе уравнений (1.120) добавляют выражение для дифференциала термодинамического потенциала, записанного в переменных, для которых он является характеристичным. Например, при введении выражения

$$dU = TdS - pdV \qquad (1.127)$$

тензор чувствительности (1.120) приобретет вид

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -T & p & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \\ \delta u \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_p/T & v\alpha_p \\ v\alpha_p & v\beta_T \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}. \qquad (1.128)$$

Отсюда

$$\begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \\ \delta u \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_p/T & v\alpha_p \\ v\alpha_p & v\beta_T \\ c_p + pv\alpha_p & Tv\alpha_p - pv\beta_T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix} \qquad (1.129)$$

или иначе

$$\begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \\ \delta u \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p & -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p & -\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}. \qquad (1.130)$$

Сравнивая матричные элементы в (1.129) и (1.130) сразу же находим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -Tv\alpha_p + pv\beta_T . \qquad (1.131)$$

б. Метод замещения

Определим производную $(\partial G/\partial T)_U$. Для независимых переменных $(T, -p)$ и зависимых – $(U$ и $G)$ тензор чувствительности с учетом выражений (1.106) – (1.108) и (1.105), (1.117) – (1.119) запишем в виде

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta u \\ \delta g \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_p - pv\alpha_p & vT\alpha_p - pv\beta_T \\ -s & -v \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}, \qquad (1.132)$$

где g – мольная энергия Гиббса простой системы.

На основании (1.132), применяя описанный выше алгоритм, в итоге получим

$$(\partial g/\partial T)_U = -s - (c_p - pv\alpha_p)/(p\beta_T - T\alpha_p). \qquad (1.133)$$

Нелинейный алгоритм Р.Гилмора, предназначенный для выражения частных производных второго (типа $\partial^2 V/\partial S\partial T$) и более высокого порядка через экспериментально измеримые термодинамические свойства системы, является обобщением "линейного" варианта и подробно проанализирован в работе [25].

Рассмотрим, какой физический смысл имеют приращения характеристических функций при некоторых процессах. Работа системы складывается из работы вследствие увеличения объема и работы за счет внутренних сил, не сопровождающейся изменением объема. Однако уравнение (1.91) учитывает только один вид работы – работу по преодолению внешнего давления, поэтому его следует обобщить. Обозначим все другие виды работы как произведение обобщенной силы X_i на изменение обобщенной координаты Y_i

$$\sum_i X_i \mathrm{d}Y_i \equiv \delta A^*_{\max}, \qquad (1.134)$$

где $\delta A^*_{\max}$ – сумма элементарных полезных работ (кроме работы расширения).

С учетом тождества (1.134) запишем выражения для дифференциалов характеристических функций (1.91), (1.95), (1.100), (1.104) в следующем виде:

$$dU = TdS - pdV - \sum_i X_i dY_i ; \quad (1.135)$$

$$dF = -SdT - pdV - \sum_i X_i dY_i ; \quad (1.136)$$

$$dH = TdS + Vdp - \sum_i X_i dY_i ; \quad (1.137)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_i X_i dY_i . \quad (1.138)$$

При постоянных V и всех координатах dY_i в соответствии с выражением (1.135) имеем

$$dU = TdS = \delta Q_{V,\ Y_i}, \quad (1.139)$$

т. е. приращение внутренней энергии равно количеству теплоты, полученной системой.

При постоянной энтропии ($\delta S = 0$) из равенства (1.135) следует, что

$$-(dU)_S = pdV + \delta A^*_{max} = \delta A_{max}, \quad (1.140)$$

т. е. при этом условии уменьшение внутренней энергии равно количеству максимальной работы, произведенной системой.

При постоянном давлении ($dp = 0$) и постоянных обобщенных координатах ($dY_i = 0$) в соответствии с выражением (1.137) получим

$$dH = TdS = \delta Q_{p,\ Y_i}, \quad (1.141)$$

т. е. при этих условиях приращение энтальпии равно количеству теплоты, поглощенному системой.

При постоянных энтропии ($dS = 0$) и давлении ($dp = 0$)

$$-(dH)_{S,\ p} = \delta A^*_{max} = \delta A_{max}, \quad (1.142)$$

Следовательно, при этих условиях уменьшение энтальпии равно максимальной работе системы, не связанной с изменением объема.

Физический смысл энергии Гельмгольца легко выяснить, вычислив работу в изотермическом процессе.

На основании выражения (1.136) при постоянной температуре ($dT = 0$) имеем

$$-(dF)_T = pdV + \delta A^*_{max} = \delta A_{max}, \quad (1.143)$$

т. е. в изотермическом обратимом процессе максимальная работа, совершаемая системой, равна убыли свободной энергии. При постоянных температуре ($dT = 0$) и объеме ($dV = 0$)

$$-(dF)_{T,\ V} = \delta A^*_{max} . \quad (1.144)$$

Таким образом, при изохорно-изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна полезной максимальной работе, которая не включает в себя работу, связанную с изменением объема.

Если изотермический процесс необратим, то мы получаем работы меньше, чем возможно, так как часть ее не используется, теряясь при необратимом процессе.

При постоянных температуре и давлении ($dT = 0$ и $dp = 0$), согласно выражению (1.138)

$$-(dG)_{p,\,T} = \delta A^*_{max}. \qquad (1.145)$$

Следовательно, уменьшение энергии Гиббса определяется максимальной работой, не связанной с изменением объема при изобарно-изотермическом процессе.

Для справедливости уравнений (1.143) – (1.145) температура системы необязательно должна оставаться постоянной на протяжении всего обратимого процесса. Необходимо только, чтобы температура источника, от которого система получает или которому отдает тепло, равнялась температуре системы в ее начальном (конечном) состоянии. На это впервые указал Гиббс [1].

Анализируя связь между энергией Гельмгольца и внутренней энергией, а также соответственно между энергией Гиббса и энтальпией, можно получить важные соотношения, важные для термодинамических расчетов.

Связь между энергией Гельмгольца и внутренней энергией задается уравнением (1.96), которое, однако, не позволяет судить собственно о связи между указанными величинами, поскольку, кроме F и U, в него входит энтропия S, являющаяся сама термодинамической функцией состояния.

Учитывая, однако, соотношение (1.98) и подставляя его в выражение (1.96), получаем

$$F = U + T(\partial F/\partial T)_V. \qquad (1.146)$$

Выражение (1.146) называется уравнением Гиббса – Гельмгольца и имеет важное значение в изотермических процессах, отличающихся тем, что их течение сопровождается производством работы практически без изменения объема (таких, как работа гальванического элемента, пластическая деформация, различные процессы в растворах, работа в электрическом и магнитном полях и т.д.).

Аналогично можно прийти к соотношению между энергией Гиббса и энтальпией:

$$G = H - TS. \qquad (1.147)$$

Однако из этого выражения не видна явная связь между G и H, поскольку в него входит энтропия S. Заменяя энтропию в равенстве (1.147) ее значением из уравнения (1.107), получим

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_p. \qquad (1.148)$$

Это также уравнение Гиббса – Гельмгольца, которое имеет важнейшее значение при анализе изобарно-изотермических процессов (в частности в термохимии).

Рассмотренные свойства функций F и G дают возможность установить связь между максимальной работой процесса, протекающего равновесно, и теплотой того же процесса, но протекающего неравновесно, и получить еще один вариант уравнения Гиббса – Гельмгольца [29].

При расчетах интегральных значений характеристических функций получают не абсолютные значения, а их разности в любых двух состояниях системы. При этом одному из состояний системы (принятому за стандартное) приписывают произвольное, но удобное значение характеристической функции.

Выведем общую формулу для расчета характеристической функции $G(p, T)$ при различных давлениях и температурах. Сначала найдем зависимость величины $G(p, T)$ от давления при $T = \text{const}$. Эта задача легко решается математически интегрированием выражения (1.108). Запишем получающееся при этом уравнение:

$$G(p_2, T_2) - G(p_1, T_2) = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p. \qquad (1.149)$$

Интегрируя выражение (1.114), с учетом соотношения (1.109), находим зависимость функции $G(p, T)$ от температуры при постоянном давлении p_1:

$$G(p_1, T_2) - G(p_1, T_1) = -S(p_1, T_1)(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(p_1, T)}{T}\,\mathrm{d}T. \qquad (1.150)$$

Учитывая выражение (1.149), окончательно будем иметь

$$G(p_2, T_2) = G(p_1, T_1) - S(p_1, T_1)(T_2 - T_1) + \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p - \int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(p_1, T)}{T}\,\mathrm{d}T. \qquad (1.151)$$

Аналогично можно получить уравнение для расчета характеристической функции F в зависимости от объема и температуры:

$$F(V_2, T_2) = F(V_1, T_1) - S(V_1, T_1)(T_2 - T_1) - \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V - \int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(V_1, T)}{T}\,\mathrm{d}T. \qquad (1.152)$$

С помощью соотношений (1.151) и (1.152), располагая экспериментальными данными по теплоемкости и используя легко измеряемые на опыте величины давления либо объема, можно рассчитывать значения функций Гиббса или Гельмгольца, необходимые при проведении соответствующих термодинамических расчетов.

Глава II
УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ И ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

1. Фундаментальные теоремы и уравнения Уравнение Гиббса – Дюгема

Как было отмечено в гл. I термодинамические системы могут быть открытыми и закрытыми. Оба начала термодинамики получены для закрытых систем. При переходе от простых систем к сложным, образованным многими компонентами, возможен массообмен с внешней средой, а также между отдельными частями системы. Возникающее при этом изменение состава должно быть включено в число параметров состояния системы. Дж. Гиббс очень остроумно вышел из затруднения при рассмотрении сложных систем, считая данную закрытую систему совокупностью фаз, каждая из которых может рассматриваться как открытая [1]. Из этого следует, что между открытыми и закрытыми системами в термодинамическом отношении нет никакого различия. Открытые и закрытые системы различаются главным образом условиями своего существования и, следовательно, возможностями изменения своих составов, поскольку составы открытых и закрытых систем подчинены различным условиям материальной изоляции [30].

Учитывая, что главным объектом нашего рассмотрения являются гетерогенные двухкомпонентные системы, обобщим уравнения для характеристических термодинамических функций на случай открытых систем, включив при этом состав в число основных параметров состояния. Рассмотрим основные термодинамические теоремы для открытых систем.

Первая теорема. При любых приращениях параметров состояния термодинамической системы, если независимыми переменными являются энтропия, объем и число молей компонентов, справедливо следующее соотношение для полного дифференциала внутренней энергии:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_i} \mathrm{d}n_i. \qquad \text{(II.1)}$$

Чтобы доказать справедливость данного соотношения, учтем выражение для полного дифференциала внутренней энергии сложной системы:

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_{V,\,n} \mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_{T,\,n} \mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} (\partial U/\partial n_i)_{T,\,V,\,n_j} \mathrm{d}n_i. \qquad \text{(II.1a)}$$

Когда открытая система подвергается такому изменению, при котором ее состав остается постоянным, то ее состояние меняется точно так же, как это происходило бы в случае однородной закрытой системы. Для такого случая, в соответствии с уравнениями (1.93) и (1.94), можно записать:

$$(\partial U/\partial S)_{V,\,n} = T, \qquad \text{(II.2)}$$

$$(\partial U/\partial V)_{S,\,n} = -p. \qquad (II.3)$$

Подставляя значения частных производных из выражений (II.2) и (II.3) в уравнение (II.1а), получим соотношение (II.1), что и требовалось доказать.

Величина производной $(\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j}$ была названа Гиббсом химическим потенциалом i-того компонента:

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j}. \qquad (II.4)$$

Введение понятия "химический потенциал" стало особенно ценным для химической термодинамики, так как он играет основную роль в определении химических и фазовых равновесий.

Чтобы нагляднее представить себе смысл химического потенциала, будем рассматривать каждый вид энергии в уравнении (II.1) как произведение двух величин: обобщенной силы (фактора интенсивности) и обобщенной координаты (фактора емкости). Все производные внутренней энергии по независимым параметрам при условии постоянства остальных параметров являются обобщенными силами. В связи с этим производную $(\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n_j}$ также можно считать обобщенной силой или фактором интенсивности, определяющим процесс перераспределения числа молей компонентов в системе. Таким образом, химический потенциал при перераспределении масс компонентов играет ту же роль, что и давление при изменении объема или температура в процессе теплообмена. Можно говорить о химическом потенциале компонента в каждой точке системы точно так же, как говорят о его концентрации или о мольной доле.

Можно получить так же, как и в случае с $\mathrm{d}U$, выражения для полных дифференциалов функций F, H и G. Полный дифференциал функции F при переменных T, V и n_i будет

$$\mathrm{d}F = (\partial F/\partial T)_{V,\,n}\mathrm{d}T + (\partial F/\partial V)_{T,\,n}\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k}(\partial F/\partial n_i)_{T,\,V,\,n_j}\mathrm{d}n_i. \qquad (II.5)$$

Здесь и далее индекс n означает постоянство содержания всех компонентов в системе, а n_j – постоянство всех, кроме i-того. Приняв во внимание соотношения (1.98) и (1.97) при условии фиксирования всех n_i, получим

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k}(\mathrm{d}F/\mathrm{d}n_i)_{T,\,V,\,n_j}\mathrm{d}n_i. \qquad (II.6)$$

Рассматривая H как функцию переменных S, p и n_i, имеем

$$\mathrm{d}H = (\partial H/\partial S)_{p,\,n}\mathrm{d}S + (\partial H/\partial p)_{S,\,n}\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k}(\partial H/\partial n_i)_{S,\,p,\,n_j}\mathrm{d}n_i, \qquad (II.7)$$

или с учетом соотношений (I.102) и (I.103)

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{k} (dH/\partial n_i)_{S,\, p,\, n_j} dn_j. \qquad (II.8)$$

Полный дифференциал G как функцию T, p и n_i запишем следующим образом:

$$dG = (\partial G/\partial T)_{p,\, n} dT + (\partial G/\partial p)_{T,\, n} dp + \sum_{i=1}^{k} (\partial G/\partial n_i)_{p,\, T,\, n_j} dn_i. \qquad (II.9)$$

или, приняв во внимание выражения (I.107) и (I.108) при условии постоянства всех n_i,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} (\partial G/\partial n_i)_{T,\, p,\, n_j} dn_i. \qquad (II.10)$$

Отметим, что постоянство энтропии при изменении массы i-того компонента возможно только при специально подобранном режиме температур, и уравнение (II.4) оказывается практически непригодным. Поэтому на практике химический потенциал всегда определяют в виде производных от других функций. Рассмотрим возможность выражения химического потенциала через другие характеристические функции.

Вторая теорема. Частные производные всех характеристических функций по массе i-того компонента при постоянстве остальных соответствующих параметров состояния равны между собой.

Докажем, что

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,\, V,\, n_j} = (\partial H/\partial n_i)_{S,\, p,\, n_j} = (\partial F/\partial n_i)_{T,\, V,\, n_j} =$$
$$= (\partial G/\partial n_i)_{T,\, p,\, n_j}. \qquad (II.11)$$

Продифференцируем выражения для характеристических функций H, F и G и в получившиеся результаты подставим значение dU из уравнения (II.1). Сопоставляя полученные данные с выражениями (II.6), (II.8) и (II.10), убеждаемся в справедливости соотношения (II.11). Окончательно имеем

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i \;; \qquad (II.12)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i \;; \qquad (II.13)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i. \qquad (II.14)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i. \qquad (II.15)$$

Наибольшее практическое распространение получило выражение химического потенциала через энергию Гиббса:

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{p,\,T,\,n_j}, \qquad \text{(II.16)}$$

поскольку процессы, связанные с изменением состава системы, изучают большей частью при постоянных температуре и давлении. Из уравнения (II.16) видно, что химический потенциал i-того компонента является парциальной мольной величиной энергии Гиббса.

Дифференциальные уравнения (II.12) – (II.15) Гиббс назвал фундаментальными, чтобы подчеркнуть, что они выражают связь между характеристическими функциями и их переменными и, следовательно, дают исчерпывающую термодинамическую характеристику смеси, состоящей из k компонентов. Фундаментальные уравнения эквивалентны одно другому. Поэтому для полного описания термодинамических свойств системы сложного состава необходимо иметь только одно какое-то фундаментальное уравнение.

Легко заметить, что термодинамические потенциалы (U, H, F, G) являются линейными однородными функциями соответствующих экстенсивных величин ($S, V, n_1, n_2, \ldots, n_k$). Применяя к ним теорему Эйлера об однородных функциях, получим интегральные выражения:

$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k ; \qquad \text{(II.17)}$$

$$H = TS + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k ; \qquad \text{(II.18)}$$

$$F = -pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k ; \qquad \text{(II.19)}$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i . \qquad \text{(II.20)}$$

Эти формулы можно также получить интегрированием уравнений (II.12) – (II.15) при условии постоянства всех интенсивных свойств $T, p, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k$. Так как интенсивные величины характеризуют состояние системы, то интегрирование при указанном условии связано с изменением массы смеси, а не ее состояния.

Согласно изложенному, термодинамические свойства системы полностью определены, если, например, известна функция $G(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k)$. Из выражения (II.20) следует, что термодинамические свойства системы однозначно определены, если химические потенциалы μ_i всех k компонентов системы известны как функции независимых переменных $T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k$. Эти k химических потенциалов связаны между собой и с другими термодинамическими параметрами соотношениями, которые легко получить, пользуясь фундаментальными уравнениями (II.12) – (II.15). Так как G – функция состояния, а dG – полный дифференциал, то для любой пары компонентов справедливо так называемое соотношение взаимности:

$$(\partial \mu_j/\partial n_i)_{T,\,p,\,n_{j\neq i}} = (\partial \mu_i/\partial n_j)_{T,\,p,\,n_{i\neq j}} . \qquad \text{(II.21)}$$

Используя теорему Коши, на основании выражений (II.16), (I.107) и (I.108) (причем последние два с учетом всех $n_i = \text{const}$), легко убедиться, что

$$(\partial \mu_i/\partial T)_{p,\, n} = -(\partial S/\partial n_i)_{T,\, p,\, n_j} = \bar{s}_i, \tag{II.22}$$

$$(\partial \mu_i/\partial p)_{T,\, n} = (\partial V/\partial n_i)_{T,\, p,\, n_j} = \bar{v}_i, \tag{II.23}$$

где $\bar{s}_i$ – парциальная мольная энтропия компонента i.

Если продифференцировать уравнение (II.17) и учесть выражение (II.12), то получим еще одно фундаментальное уравнение, выведенное Дж. Гиббсом:

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0. \tag{II.24}$$

Это уравнение необычно, так как независимыми переменными его являются интенсивные параметры (температура, давление, химические потенциалы $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k$), а в качестве коэффициентов использованы экстенсивные величины (S, V, n_i).

Для изменений, происходящих при постоянных температуре и давлении, на основании уравнения (II.24) можно записать

$$\sum_{i=1}^{k} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0. \tag{II.25}$$

Соотношение (II.25) носит название уравнения Гиббса – Дюгема. Оно связывает между собой изменения химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе и имеет большое значение в термодинамике растворов. Уравнение (II.25) позволяет рассчитать для изобарно-изотермических процессов одну из величин μ_i (например, μ_1), если известны остальные.

При постоянных T и p полный дифференциал $\mathrm{d}\mu_i$ будет

$$\mathrm{d}\mu_i = \sum_{i=1}^{k} (\partial \mu_i/\partial n_j)_{T,\, p,\, n_{i \neq j}} \mathrm{d}n_j. \tag{II.26}$$

Подставив выражение (II.26) в уравнение (II.25), получим

$$\sum_i \sum_j n_i (\partial \mu_i/\partial n_j)_{T,\, p,\, n_{i \neq j}} \mathrm{d}n_j = 0. \tag{II.27}$$

Так как последнее уравнение справедливо для любых значений $\mathrm{d}n_j$, должно выполняться условие

$$\sum_i n_i (\partial \mu_i/\partial n_j)_{T,\, p,\, n_{i \neq j}} = 0, \tag{II.28}$$

что совпадает с выражением (I.16), если рассматривать μ_i как парциальную мольную величину.

Кроме того, соотношение взаимности (II.21) позволяет вместо соотношения (II.28) записать

$$\sum_i n_i \left(\partial \mu_j / \partial n_i\right)_{T,\, p,\, n_j} = 0. \qquad \text{(II.29)}$$

Следует отметить, что общее описание парциальных мольных величин, приведенное в гл. I, полностью приложимо к химическим потенциалам.

Используя уравнение (II.29), для двойной смеси можно записать

$$n_1 \left(\partial \mu_1 / \partial n_1\right) + n_2 \left(\partial \mu_1 / \partial n_2\right) = 0 \qquad \text{(II.30)}$$

(здесь и далее индексы у частных производных химических потенциалов опущены).

Выберем мольную долю второго компонента в качестве независимой переменной. Тогда

$$\partial \mu_1 / \partial n_2 = x_1 / n \cdot \partial \mu_1 / \partial x_2, \qquad \text{(II.31)}$$

отсюда

$$\partial \mu_1 / \partial x_2 = n / x_1 \cdot \partial \mu_1 / \partial n_2. \qquad \text{(II.32)}$$

Подставив выражение (II.31) в уравнение (II.30), найдем

$$\partial \mu_1 / \partial x_2 = -n / x_2 \cdot \partial \mu_1 / \partial n_1. \qquad \text{(II.33)}$$

Аналогично

$$\partial \mu_2 / \partial x_2 = n / x_1 \cdot \partial \mu_2 / \partial n_2; \qquad \text{(II.34)}$$

$$\partial \mu_2 / \partial x_2 = -n / x_2 \cdot \partial \mu_2 / \partial n_1. \qquad \text{(II.35)}$$

На основе выражения (II.28), используя соотношения (II.31) и (II.34), легко убедиться, что

$$x_1 \left(\partial \mu_1 / \partial x_2\right) + x_2 \left(\partial \mu_2 / \partial x_2\right) = 0. \qquad \text{(II.36)}$$

Очевидно, что молярную энергию Гиббса g с учетом уравнения (II.20) можно выразить как

$$g = G/n = \sum_i^k x_i \mu_i. \qquad \text{(II.37)}$$

С помощью соотношений (II.37) и (II.36) легко убедиться, что для двойной системы справедливо также

$$\partial g / \partial x_2 = \mu_2 - \mu_1. \qquad \text{(II.38)}$$

В общем случае для k-компонентной смеси

$$\partial G / \partial x_i = \mu_i - \mu_k, \qquad \text{(II.39)}$$

где под k подразумевается компонент, мольная доля которого изменяется зависимо, т.е. находится из уравнения связи (1.2).

Дифференцируя выражения (II.38) по x_2, получим

$$\partial^2 g / \partial x_2^2 = \partial \mu_2 / \partial x_2 - \partial \mu_1 / \partial x_2. \qquad \text{(II.40)}$$

Подставив в это выражение значение $\partial \mu_1 / \partial x_2$ из соотношения (II.36), найдем

$$\partial^2 g / \partial x_2^2 = \partial \mu_2 / \partial x_2 \left(1 + x_2 / x_1\right) \qquad \text{(II.41)}$$

или

$$\partial\mu_2/\partial x_2 = x_1\partial^2 g/\partial x_2^2 \ . \qquad \text{(II.42)}$$

Аналогично

$$\partial\mu_1/\partial x_2 = -x_2\partial^2 g/\partial x_2^2 \ . \qquad \text{(II.43)}$$

Уравнение (II.23) для индивидуального вещества при $T = \text{const}$ можно представить в виде

$$\mathrm{d}\mu^{\circ} = v^{\circ}\mathrm{d}p. \qquad \text{(II.44)}$$

Подставляя значение v° для одного моля из уравнения (I.4) в выражение (II.44), получим

$$\mathrm{d}\mu^{\circ} = RT(\mathrm{d}p/p). \qquad \text{(II.45)}$$

Интегрируя полученное уравнение при $T = \text{const}$, найдем выражение для химического потенциала идеального газа:

$$\mu^{\circ}(T, p) = \mu^{\circ *}(T) + RT\ln p, \qquad \text{(II.46)}$$

где $\mu^{\circ *}(T)$ – постоянная интегрирования, величина которой зависит от физико-химической природы газа и температуры.

Из уравнения (II.46) видно, что $\mu^{\circ *}(T)$ представляет собой химический потенциал газа при данной температуре, когда давление его равно единице.

По определению, смесь газов в объеме V при температуре T называется идеальной, когда ее энергия Гельмгольца F равна сумме энергий Гельмгольца, которые имели составляющие, если бы каждая из них занимала тот же самый объем при той же температуре:

$$F = \sum_i F(T, V, n_i) = \sum_i n_i f_i^{\circ} \ , \qquad \text{(II.47)}$$

где f_i° – мольная энергия Гельмгольца (индекс i относится к составляющей газовой смеси).

Приняв $V_1 = 1$, на основании выражения (1.152) легко убедиться, что для одного моля i-той составляющей смеси идеальных газов

$$f_i^{\circ} = f_i^{\circ *}(T) - RT\ln v_i^{\circ}, \qquad \text{(II.48)}$$

где $f_i^{\circ *}(T)$ – постоянная интегрирования, не зависящая от объема и являющаяся функцией температуры.

После подстановки выражения (II.48) в равенство (II.47), получим

$$F = \sum_i n_i [\, f_i^{\circ *}(T) - RT\ln(V/n_i)\,]. \qquad \text{(II.49)}$$

Дифференцирование выражения (II.49) по n_i приводит к следующему соотношению для химического потенциала составляющей смеси идеальных газов:

$$\mu_i = (\partial F/\partial n_i)_{T,\,V,\,n_j} = f_i^{\circ *}(T) + RT + RT\ln(n_i/V). \qquad \text{(II.50)}$$

Химический потенциал составляющей газовой смеси можно выразить также через парциальное давление. Смесь идеальных газов подчиняется тому же уравнению состояния, что и чистые газы:

$$p_i = n_i RT/V, \tag{II.51}$$

т.е. парциальное давление компонента i, входящего в состав газовой смеси, равно давлению, которое создавалось бы n_i молями чистого компонента в том же объеме и при той же температуре.

Приняв во внимание уравнение (II.51), на основании выражения (II.50) можно записать

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT\ln p_i, \tag{II.52}$$

где $\mu_i^*(T) = f_i^{o*}(T) + RT(1 - \ln RT)$ зависит только от температуры и совпадает с определяемой из выражения (II.46) функцией $\mu^{o*}(T)$ для чистого компонента i.

Если вещество i единственный компонент системы, то p_i равно общему давлению и выражения (II.52) и (II.46) совпадают.

Заменив p_i в соотношении (II.52) на px_i, получим

$$\mu_i = \mu_i^{o}\ (T, p) + RT\ln x_i\ , \tag{II.53}$$

где

$$\mu_i^{o}\,(T, p) = \mu_i^*\,(T) + RT\ln p, \tag{II.54}$$

т.е. $\mu_i^{o}(T,\ p)$ – химический потенциал чистого газа при температуре T и давлении p.

Запишем для любого реального газа уравнение, аналогичное выражению (II.46):

$$\mu = \mu^{o*}(T) + RT\ln\varphi\,(T, p), \tag{II.55}$$

где $\mu^{o*}(T)$ – та же функция, что и для идеального газа; φ – фугитивность или летучесть, возникающая из-за существования в реальном газе межмолекулярных взаимодействий.

Функция φ зависит от температуры и давления. Ввел эту функцию Льюис (1901 г.).

Форма уравнения (II.55) имеет то преимущество, что химический потенциал реального газа с учетом фугитивности можно записать точно так же, как и для идеального газа, только давление заменяется на фугитивность. Отметим, что φ, подобно p, – интенсивная переменная. При достаточно низких давлениях все газы близки к идеальным и фугитивность становится равной давлению (закон Гиббса – Дальтона), т.е.

$$\lim_{p\to 0}(\varphi/p) = 1. \tag{II.56}$$

По аналогии с выражением (II.52) для смеси реальных газов запишем

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT\ln\varphi_i\ , \tag{II.57}$$

где μ_i^* – та же функция, что и для идеальных газов, а все эффекты межмолекулярного взаимодействия включены в фугитивность φ_i, являющуюся, таким образом, функцией температуры и парциальных давлений, или, что то же самое, функцией от $T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k$.

Уравнение (II.57) определяет функцию φ_i. Оно по форме записи аналогично уравнению для смеси идеальных газов, но парциальные давления в нем заменены на фугитивности.

Как и для чистого газа, фугитивности компонентов в смеси можно рассчитать по уравнению

$$RT\ln(\varphi_i/p_i) = \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{id})\,\mathrm{d}p. \qquad \text{(II.58)}$$

где верхний индекс << *id* >> относится к значению величины $\bar{v}_i$ в идеальной смеси.

Для расчета фугитивности одного из компонентов смеси при данной температуре необходимо знать только его парциальный молярный объем как функцию давления. При этом можно использовать непосредственно определяемые значения $\bar{v}_i$ или уравнение состояния.

Распространяя уравнение (II.53) на реальные смеси, запишем

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, p) + RT\ln a_i, \qquad \text{(II.59)}$$

где $\mu_i^{\circ}(T, p)$ – та же функция, что и в уравнении (II.53), а все эффекты, связанные с межмолекулярным взаимодействием, включаются, таким образом, в функцию $a_i(T, p, n_1, \ldots, n_k)$, названную Дж. Льюисом активностью компонента i.

При уменьшении общего давления активность каждого компонента стремится к его мольной доле. Отметим, что a_i, подобно x_i, – интенсивная величина.

Введем понятие коэффициента активности i-го компонента

$$\gamma_i = a_i/x_i\ , \qquad \text{(II.60)}$$

обладающего следующим свойством:

$$\lim_{p \to 0} \gamma_i = 1. \qquad \text{(II.61)}$$

В смеси идеальных газов все коэффициенты активности равны единице. Значения функций $(1 - \gamma_i)$ или $\ln\gamma_i$ можно, следовательно, использовать как меру отклонений от законов идеальных газов.

Связь между фугитивностью и коэффициентом активности устанавливается соотношением

$$\gamma_i = \varphi_i/p_i\ , \qquad \text{(II.62)}$$

вытекающим из выражений (II.54), (II.59) и (II.57). Коэффициенты активности можно рассчитывать тем же способом, что и фугитивность. На основании (II.62) уравнение (II.58) можно записать в виде

$$RT\ln\gamma_i = \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{id})\,\mathrm{d}p. \qquad \text{(II.63)}$$

Выражение (II.60) является общим не только для газовых смесей, но и для смесей вообще, включая конденсированные фазы, однако в каждом конкретном случае должно быть правильно выбрано стандартное состояние.

Учение о химических потенциалах лежит в основе общей термодинамической теории гетерогенных равновесий и составляет суть подхода Гиббса к рассмотрению этой проблемы в самом общем виде. Преимущества подхода на основе химических потенциалов по сравнению с другими методами неоднократно обсуждались в литературе и мы на них не останавливаемся.

2. Принцип равновесия Гиббса

Одной из главных проблем термодинамики является необходимость конкретной формулировки условий термодинамического равновесия для различных систем. Эта задача может быть решена чисто математическим путем на основе метода Гиббса, который дал общую формулировку принципа равновесия материальной системы в двух эквивалентных формах [1].

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом путем формального обобщения и распространения принципа возможных (виртуальных) перемещений механической статики Лагранжа [33] на термодинамические системы.

Фундаментальное положение, называемое принципом равновесия Гиббса, можно сформулировать следующим образом:

1. Для равновесия любой изолированной системы, координаты которой зафиксированы, необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, происходящих без изменения ее внутренней энергии, вариация энтропии системы была равна нулю или отрицательна.

2. Для равновесия любой изолированной системы, координаты которой зафиксированы, необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, происходящих без изменения ее энтропии, вариация внутренней энергии системы была равна нулю или положительна.

Приведенные словесные формулировки в математической форме могут быть записаны соответственно в виде

$$(\delta S)_{U, V, n_1, \ldots, n_k} \leqslant 0 \qquad \text{(II.64)}$$

и

$$(\delta U)_{S, V, n_1, \ldots, n_k} \geqslant 0, \qquad \text{(II.65)}$$

где вариация δ относится ко всем возможным (виртуальным) изменениям; знак равенства соответствует обратимым изменениям, а знак не-

равенства – необратимым процессам. При записи условий (II.64) и (II.65) в виде равенства вместо вариации правомерно поставить знак дифференциала, поскольку в этом случае и начальное, и бесконечно близкое к нему конечное состояние являются состояниями равновесия.

В формулировках принципа равновесия Гиббса говорится лишь о возможных изменениях. Этот термин означает бесконечно малые изменения первого порядка, совместимые с условиями существования системы.

Критерии (II.64) и (II.65) исключают из рассмотрения как невозможные те изменения, которые предотвращаются "пассивными или подобными им силами сопротивления" или характеризуются уменьшением энтропии у адиабатически изолированной части системы.

Состояния, возникающие в результате действия "пассивных сил сопротивления", не являются истинно равновесными. Это ложные или "замороженные" равновесия, которые остаются неизменными в течение времени наблюдения.

Например, гремучий газ (смесь водорода с кислородом в отношении 2:1) при комнатной температуре без катализатора не подвержен никаким изменениям, хотя в такой системе слабое внешнее воздействие, подобное электрической искре, может произвести заметное изменение состояния (взрыв), причем степень данного изменения никак не связана с интенсивностью этого внешнего воздействия. Другие примеры – стеклообразное состояние, равновесная огранка кристалла, размагничивание железа.

Принцип равновесия применим к динамическим равновесиям, когда бесконечно малые изменения позволяют сместить его в ту или другую сторону. Если силы сопротивления, действующие в системе, недостаточны, чтобы отнести сдерживаемые ими изменения к невозможным, то к таким системам принцип равновесия Гиббса неприменим [32].

Толкование уравнений (II.64) и (II.65), выражающих условия равновесия, данное самим Гиббсом, весьма лаконично, и поэтому достаточно затруднительно для чтения. Хорошие комментарии по этому вопросу содержатся в работах [22, 35, 36].

Хотя Гиббс не остановился на обосновании условий равновесия, в действительности математическая формулировка в виде (II.64) непосредственно вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики в приложении к изолированной системе.

Согласно уравнению

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + \sum_k \mu_k \mathrm{d}n_k,$$

для k – компонентной системы, которая подчинена следующим условиям:

$$U^{\circ} =,\ V^{\circ} =\ ,\ n_1^{\circ} =\ ,\ n_2^{\circ} =\ ,\ \ldots,\ n_k^{\circ} = \mathrm{const}, \qquad \text{(II.66)}$$

с учетом выражения $T > 0$ можем для нестатических процессов записать неравенство

$$\mathrm{d}S > 0. \qquad \text{(II.67)}$$

Это неравенство означает, что при нестатических процессах по мере приближения к равновесному состоянию энтропия системы будет самопроизвольно возрастать. Когда указанные процессы прекратятся и наступит устойчивое равновесие, энтропия изолированной системы, очевидно, будет максимальна и примет постоянное значение. Максимальное значение энтропии изолированной системы определяется заданными значениями энергии, объема системы и масс, а следовательно, и числа молей составляющих систему веществ. Таким образом, в соотношении (II.64) отражен тот факт, что энтропия изолированной системы в состоянии равновесия имеет условный минимум. Необратимые изменения внутри изолированной системы возможны благодаря теплообмену и массообмену между ее отдельными частями.

Условие равновесия (II.65) не следует непосредственно из соотношения (II.67), поскольку для неравновесных процессов равенство

$$(\mathrm{d}U = TdS)_{V^{\circ}, n_1^{\circ}, \ldots, n_k^{\circ}}. \qquad \text{(II.68)}$$

в общем не выполняется и, следовательно, нельзя с определенностью констатировать, в каком направлении изменяется внутренняя энергия системы.

Однако по Гиббсу формулировки (II.64) и (II.65) принципа равновесия эквивалентны друг другу. Это можно показать, рассуждая методом от противного.

Дополнительные условия

$$S^{\circ} = \ , \quad V^{\circ} = \ , \quad n_1^{\circ} = \ , \quad n_2^{\circ} = \ , \ldots , \quad n_k^{\circ} = \text{const}. \qquad \text{(II.69)}$$

означают, что система не является полностью изолированной, и что возможен теплообмен с окружающей средой. Поэтому в данном случае за счет сообщения или отнятия теплоты можно добиться симбатного изменения и энтропии, и внутренней энергии системы.

Допустив, что условие (II.64) не выполняется, можно провести процесс, для которого $dS > 0$, и перевести закрытую систему адиабатическим путем из состояния (I) в состояние (II) с большей энтропией (см. рис. 1, а). Затем из состояния (II), уменьшая одновременно энергию и энтропию системы, можно достигнуть состояния (III), для которого, если его рассматривать как вариацию состояния (I), справедливо

$$\delta U < 0, \quad \delta S = \ , \quad \delta V = \ , \quad \delta n_1 = \ , \quad \delta n_2 = \ , \ldots , \quad \delta n_k = 0, \qquad \text{(II.70)}$$

т.е. условие равновесия (II.65) при этом нарушается.

Обратно, если условие (II.65) не выполняется, то возможно изменение начального состояния (I) системы, в соответствии с неравенствами (II.70) и переход в состояние (II) (рис. 1, б). В этом случае одновременным увеличением энтропии и энергии можно достигнуть состояния III, для которого, если его рассматривать как вариацию начального состояния (I), справедливо

$$\delta S > 0,\ \delta U = \ ,\ \delta V = \ ,\ \delta n_1 = \ ,\ \delta n_2 = \ ,\ \ldots,\ \delta n_k = 0, \qquad \text{(II.71)}$$

т.е. условие (II.64) при этом нарушается.

Следовательно, приведенное доказательство дает основание заключить, что первая и вторая математические формулировки принципа равновесия эквивалентны. Но в первом случае дополнительные условия (II.66) требуют полной изоляции системы, включая и адиабатическую изоляцию, а во втором — условия (II.69) требуют только постоянства энтропии, что предполагает теплообмен системы с окружающей средой. Критерий (II.65) теряет смысл для изолированной системы, т.к. в ней возможна вариация внутренней энергии. Формулировки принципа равновесия через функции S и U являются совершенно общими в том смысле, что они приложимы и к однородным, и к неоднородным системам как при отсутствии внешнего силового поля, так и находящихся в поле действия постоянных или переменных сил.

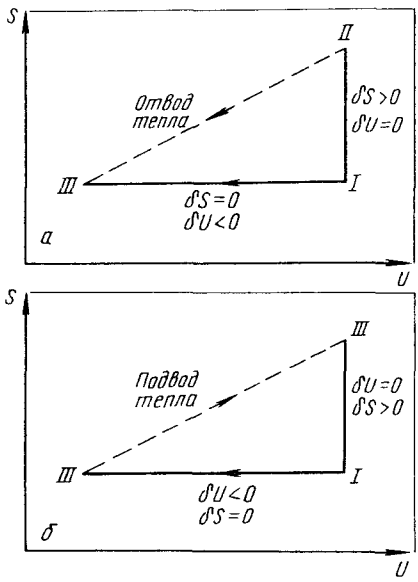


Рис. 1. К доказательству эквивалентности уравнений (II. 64) и (II. 65)

Использование внутренней энергии в качестве критериальной функции равновесия и соответственно энтропии как независимой переменной приводит к упрощению формального математического аппарата термодинамики.

В формулировках условий равновесия, представленных выражениями (II.64) и (II.65), дополнительные условия, которым подчинена система, требуют постоянства экстенсивных параметров всей системы.

Представляют интерес менее общие, но более удобные в практическом отношении формулировки условий равновесия, когда одно или несколько дополнительных условий выражены через интенсивные параметры системы.

В соответствии с различными условиями существования системы, принцип равновесия Гиббса можно выразить, проведя преобразование Лежандра для внутренней энергии, через термодинамические потенциалы H, F и G следующим образом:

$$(\delta H)_{S,\, p,\, n_1,\, n_2,\, \ldots,\, n_k} \geqslant 0; \qquad \text{(II.72)}$$

$$(\delta F)_{T,\,V,\,n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k} \geqslant 0; \qquad \text{(II.73)}$$

$$(\delta G)_{T,\,p,\,n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(II.74)}$$

Эти формулировки принципа равновесия эквивалентны в том смысле, что при известных допущениях вытекают одна из другой. Однако они подчинены различным условиям существования системы и поэтому не тождественны друг другу [32]. Формулировки (II.72) – (II.74) являются менее общими, чем (II.64) и (II.65), поскольку из них нельзя установить те условия внутреннего равновесия, которые определяются закрепленными интенсивными параметрами. Условие применимости конкретной формулировки принципа равновесия Гиббса выражается в закреплении определенного набора термодинамических параметров. Например, формулировки (II.72) и (II.73), данные через энтальпию и энергию Гиббса, требуют постоянства давления в системе. Это условие выполняется, если размеры системы допускают не учитывать поверхностные явления и если внешнее силовое поле либо отсутствует, либо постоянно. В этом отношении условие постоянства температуры является менее жестким, т.к. оно всегда выполняется при равновесии, и следовательно, не накладывает никаких других ограничений на применимость формулировок.

С математической точки зрения знак равенства в выражении (II.64) и аналогичных ему означает, что энтропия или термодинамический потенциал как функция рассматриваемых независимых переменных имеет стационарное значение [22, 34].

Графическая иллюстрация, поясняющая математический смысл равенств (II.64) и (II.65), показана на рис. 2 (кривые 1). Для стационарной точки должно быть

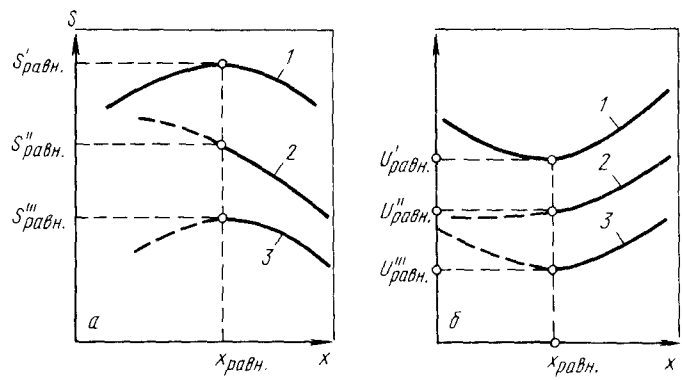


Рис. 2. К объяснению математических формулировок условий равновесия в виде: *а* – (II. 64); *б* – (II. 65)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{\text{равн}} = 0 \text{ или } \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\text{равн}} = 0, \tag{II.75}$$

где x – независимая переменная.

Поэтому в стационарной точке при постоянном значении всех остальных переменных вариации функций S и U первого порядка будут равны нулю.

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \cdot \delta x = 0; \quad \delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \cdot \delta x = 0, \tag{II.76}$$

Знак неравенств в формулах (II.64) и (II.65) относится к необратимым процессам. Самопроизвольное уменьшение энтропии в изолированной макроскопической системе, наблюдаемое через флуктуации, носит вероятностный характер, и как показал Л.Больцман, возможность такого изменения весьма маловероятна [37]. Эта идея была высказана еще Дж. Гиббсом, который сформулировал, что некомпенсированное уменьшение энтропии сводится, по-видимому, к невероятности.

Знак неравенства относится к случаю, при котором нельзя решить, является ли равновесное значение энтропии или внутренней энергии стационарной точкой в математическом смысле. Такая ситуация возникает, если возможны только односторонние виртуальные смещения. Например, если равновесное значение $x_{\text{равн}} = 0$, то для $x < x_{\text{равн}}$ кривые $S(x)$ и $U(x)$ не имеют физического смысла. Поэтому возможны только смещения $\delta x > 0$.

Производная $(\partial S/\partial x)_{\text{равн}}$ в точке $x_{\text{равн}}$ может быть равна нулю (кривая 3, рис. 2а) или меньше нуля (кривая 2, рис. 2а), а производная $(\partial U/\partial x)_{\text{равн}}$ в этой же точке может быть равна нулю (кривая 3, рис. 2б) или больше нуля (кривая 2 на рис. 2б), т.е.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \leqslant 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \geqslant 0. \tag{II.77}$$

Таким образом, возможно, но не необходимо, что в этом случае $x_{\text{равн}}$ является стационарной точкой.

Отсюда при постоянном значении всех остальных переменных вариации S и U первого порядка равны соответственно

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \delta x \leqslant 0; \quad \delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\text{равн}} \delta x \geqslant 0. \tag{II.78}$$

В качестве простого примера для разъяснения соотношений (II.64) и (II.65) может служить распределение вещества между несмешивающимися фазами, когда это вещество в одном случае присутствует в обеих фазах, а в другом – только в одной фазе [22]. Так как уравнения условий равновесия системы содержат только вариации первого порядка, то остается открытым вопрос, является стационарное значение энтропии или термодинамических потенциалов максимумом или минимумом. Чтобы ис-

пользовать все следствия второго закона термодинамики для формулировки условий равновесия, необходимо рассмотреть также вариации более высокого порядка.

3. Условия фазового и химического равновесия. Действительные и возможные компоненты

Рассмотрим условия равновесия фаз в гетерогенной системе. В этой связи необходимо дать более строгое определение понятиям "фаза", "компонент" и ряду других, которые были введены нами предварительно в гл. I и которыми мы до сих пор пользовались в тех случаях, когда не требовалось их строгого толкования.

Компонентами Дж. Гиббс называл индивидуальные вещества, приращения концентраций которых независимы и выражают все возможные изменения в составе рассматриваемой системы. При этом под индивидуальными веществами понимают простые вещества, и химические соединения.

По Гиббсу, все компоненты делятся на действительные и возможные. Под действительными компонентами следует понимать такие вещества, которые присутствуют, хотя бы в исчезающе малых количествах, во всех гомогенных частях или фазах гетерогенной системы. Под возможными компонентами подразумеваются вещества, которые входят в состав некоторых фаз, но в данной фазе отсутствуют.

Если в системе отсутствуют обратимые химические реакции, то все вещества, образующие систему, являются компонентами, поскольку их концентрации могут изменяться независимо, т.е. в этом случае понятие "компонент" совпадает с понятием "вещество", и число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе.

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то концентрации лишь части веществ, входящих в состав системы, могут изменяться независимо. Это объясняется тем, что вследствие протекания обратимых химических реакций существуют количественные связи между концентрациями веществ. Такие связи описываются термодинамическими уравнениями, число которых равно числу независимо протекающих обратимых реакций. Поэтому в системах с химическими превращениями число независимых компонентов будет всегда меньше числа веществ, входящих в состав системы, и равно разности между числом сортов частиц, самостоятельно существующих в системе, и числом независимо протекающих обратимых реакций.

Не следует смешивать число компонентов с числом исходных веществ, из которых была получена рассматриваемая система. Число компонентов может быть и больше, и меньше числа исходных веществ в зависимости от химических особенностей системы.

Из сказанного следует, что выбор компонентов, произволен и неоднозначен. На вопрос, из каких компонентов состоит система, в которой протекают обратимые химические реакции, нельзя дать однозначный ответ. Число же компонентов – совершенно определенное.

Число компонентов зависит и от условий, при которых существует

изучаемая система. Изменяя условия, можно возбуждать или подавлять химические реакции в системе и таким образом уменьшать или увеличивать число связей, накладываемых на изменение концентраций веществ.

Понятие "фаза" было введено Гиббсом в скрытой форме в связи с выводом правила фаз. Большая заслуга в уточнении этого важнейшего понятия в теории гетерогенных равновесий принадлежит Ван-дер-Ваальсу и А.В.Сторонкину [31, 32].

При выводе правила фаз Гиббс предполагал, что каждой фазе отвечает свое фундаментальное уравнение типа (II.24) и, следовательно, существует столько независимых уравнений этого вида, сколько фаз в рассматриваемой системе. Физический смысл этого заключения состоит в том, что каждая фаза обладает своим видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, что и отличает ее от других фаз, кроме того, фаза гомогенна и имеет макроскопические размеры. Последнее связано с тем, что уравнение (II.24) справедливо при условиях, что фаза находится в равновесии внутри себя, внешнее поле или отсутствует, или оно постоянно и можно пренебречь поверхностными явлениями. Таким образом, основная суть понятия "фаза" отражена в уравнении типа (II.24), а поверхность раздела между фазами является лишь внешним признаком фазы.

Уравнение, которое выражает свойственную данной фазе зависимость термодинамических свойств от параметров состояния, Ван-дер-Ваальс назвал *уравнением фазы.*

В соответствии с современными представлениями, основанными на идеях Гиббса, под фазой следует понимать совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния, т.е. описываются одним и тем же уравнением фазы, в качестве которого можно взять любое из фундаментальных уравнений Гиббса. При этом под телесными комплексами подразумеваются макроскопические гомогенные части, образованные индивидуальными веществами либо молекулярными или атомными смесями веществ и отделенные одна от другой поверхностями раздела [32].

Системы, состоящие из нескольких фаз, являются гетерогенными.

При подходе к термодинамическому анализу гетерогенных равновесий возникает проблема, связанная с оценкой возможного числа равновесно сосуществующих фаз и числа параметров данной системы, которые можно изменить произвольно, не нарушая равновесия. Гиббс рассмотрел общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа компонентов, и вывел закон, определяющий вариантность равновесной гетерогенной системы. Этот закон вошел в учение о гетерогенных равновесиях под названием правила фаз.

Положим, что система состоит из m веществ и содержит r фаз при температуре T и давлении p. Если в системе, состоящей из m веществ и r фаз, протекает l независимых реакций, то число независимых переменных (вариантность или число степеней свободы системы)

$$f = (m - l) - r + 2, \quad f = k - r + 2, \tag{II.79}$$

где k – число компонентов.

В зависимости от числа степеней свободы принято различать системы *нонвариантные* ($f = 0$), *моновариантные* ($f = 1$), *дивариантные* ($f = 2$) и поливариантные ($f \geqslant 3$). Согласно равенству (II.79), максимальное число сосуществующих фаз наблюдается в нонвариантных системах ($k + 2$). Так, в случае однокомпонентных систем максимальное число сосуществующих фаз равно трем, а в случае бинарных систем – четырем. В нонвариантных системах невозможны никакие изменения системы без уменьшения числа фаз.

Формула (II.79) является математическим выражением правила фаз: число степеней свободы гетерогенной системы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

Общеизвестный вывод выражения (II.79) предполагает, что каждый компонент присутствует в каждой фазе, т.е. является действительным. Однако если допустить, что один из компонентов (например, i) является возможным, т.е. отсутствует в одной из фаз (например, α), то это не отразится на числе степеней свободы. Действительно, при этом в выражении (II.79) исчезает одно из связывающих уравнений, например

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}, \tag{II.80}$$

но одновременно мы должны ввести условие отсутствия i в фазе α, т.е.

$$x_i^{\alpha} = 0. \tag{II.81}$$

При введении каждого из условий отсутствия компонента, подобных равенству (II.81), мы теряем одно из условий (II.80). Общее число условий при этом остается неизменным и правило фаз (II.79) сохраняет свою форму.

Из уравнения Гиббса следует, что цифра два появилась вследствие принятого допущения о том, что на состояние системы влияют только два параметра: температура и давление. Однако бывает, что влияют и другие параметры. В этом случае правило фаз в общем виде записывается так:

$$f = k - r + N,$$

где N – соответствующее число параметров.

Для многих конденсированных систем давление меняется столь незначительно, что не влияет на процессы и превращения в данной системе. Тогда правило фаз формулируется следующим образом:

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

В некоторых случаях (например, при равенстве концентраций какого-либо компонента в двух фазах) возникают условия, позволяющие составить дополнительные уравнения для характеристики системы. Появление этих дополнительных уравнений, связывающих параметры системы, вызывает уменьшение вариантности системы на столько единиц, на сколько увеличилось число уравнений, характеризующих систему.

Вариантность f определяет число степеней свободы системы без учета масс фаз. Если же в число переменных включают и массы фаз, то общее число независимых переменных определяет полную вариантность F системы: $F = f + r$. Использование этой величины позволяет полнее описать объемные, поверхностные и объемно-поверхностные фазовые процессы.

Дальнейшее развитие путей приложения правила фаз к системам различного типа содержится в работах А.В.Сторонкина и его школы (см., например, [30], [38] и др.).

Следуя методу Гиббса, рассмотрим условия равновесия фаз. Положим, что собственно химические реакции между компонентами в рассматриваемом случае исключены. Тогда все химические превращения сводятся к перемещению компонентов из одной части системы в другую. Следовательно, условия равновесия относятся только к распределению компонентов между отдельными фазами системы. Для нахождения этих условий допустим, что система состоит из фаз, содержащих k компонентов. Рассмотрим все возможные (виртуальные) изменения фаз с теми ограничениями, при которых записано выражение критерия (II.65), т.е. при постоянстве общей энтропии системы, общего объема и общего числа молей.

Запишем в развернутом виде эти условия следующим образом:

$$\begin{aligned}
\Phi_S &= \sum_{j=1}^{r} S^j - S^\circ = 0, \\
\Phi_V &= \sum_{j=1}^{r} V^j - V^\circ = 0, \\
\Phi_1 &= \sum_{j=1}^{r} n_1^j - n_1^\circ = 0, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Phi_k &= \sum_{j=1}^{r} n_k^j - n_k^\circ = 0,
\end{aligned} \tag{II.82}$$

где S°, V°, n_1°, ..., n_k° – константы.

Уравнения связи (II.82) накладывают ограничения на изменения параметров рассматриваемой гетерогенной системы.

Согласно общему условию (II.79), принцип равновесия Гиббса для k-компонентной r-фазной системы примет вид

$$\left(\sum_{j=1}^{r} \delta U^j\right)_{S^\circ, V^\circ, n_1^\circ, n_2^\circ, \ldots, n_k^\circ} = 0. \tag{II.83}$$

Для нахождения условий, при которых внутренняя энергия системы достигает условного минимума, используем метод множителей Лагранжа. Составим следующую функцию:

$$\Phi \equiv U + \lambda_S \Phi_S + \lambda_V \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \ldots + \lambda_k \Phi_k, \qquad \text{(II.84)}$$

где $\lambda_S, \lambda_V, \lambda_1, \ldots, \lambda_k$ – постоянные множители.

Как известно, функция Φ будет иметь безусловный минимум, когда внутренняя энергия системы достигнет условного минимума. Следовательно, частные производные функции Φ по параметрам состояния системы, указанным в уравнениях (II.82), для состояния равновесия равны нулю.

Согласно уравнениям (II.82) и (II.84) с учетом соотношений (II.4), (II.93) и (II.94), находим:

$$\begin{aligned} \partial\Phi/\partial S^j &= T^j + \lambda_S = 0; \\ \partial\Phi/\partial V^j &= -p^j + \lambda_V = 0; \qquad \text{(II.85)} \\ \partial\Phi/\partial n_i^j &= \mu_i^j + \lambda_j = 0. \end{aligned}$$

На основании результата решения системы уравнений (II.85) для рассматриваемого случая условия равновесия k-компонентной r-фазной системы можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} &T^\alpha = T^\beta = \ldots = T^r; \\ &p^\alpha = p^\beta = \ldots = p^r; \\ &\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \ldots = \mu_1^r; \qquad \text{(II.86)} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \ldots = \mu_k^r. \end{aligned}$$

Первые два соотношения в условии (II.86) являются уравнениями термического и механического равновесия системы, а остальные характеризуют условия равновесного распределения каждого компонента по всей системе. Таким образом, при равновесном распределении компонента в закрытой системе его химический потенциал имеет одинаковое значение во всех фазах, составляющих данную систему.

Уравнения равновесия (II.86) выведены при условии отсутствия или постоянства внешнего поля, а также при пренебрежении влиянием поверхностей раздела между частями системы на ее термодинамические свойства. При выводе также предполагалось, что все компоненты содержатся во всех фазах. Это предположение не вносит никаких ограничений в условия равновесия (II.86).

Детализируем формулировки условий фазового равновесия в гетерогенной системе в связи с делением компонентов на действительные и возможные. Представим себе системы с произвольным числом фаз при некоторых заданных значениях температуры и давления.

Рассмотрим процесс перехода некоторого количества δn_1 действительного компонента из α- в β-фазу. Суммарное изменение изобарно-изотер-

мического потенциала, которое, согласно принципу равновесия (II.74), должно быть больше или равно нулю, можно записать таким образом:

$$(\delta G)_{p,\,T,\,n_1^0,\,n_2^0} = (\partial G/\partial n_1)^{\alpha}_{p,\,T,\,n_1^0,\,n_2^0}\,\delta n_1^{\alpha} + (\partial G/\partial n_1)^{\beta}_{p,\,T,\,n_1^0,\,n_2^0}\delta n_1^{\beta} \geqslant 0 \qquad \text{(II.87)}$$

или, согласно выражению (II.16), учитывая, что изменения числа молей δn_1^{α} и δn_1^{β} численно равны, но противоположны по знаку, в другой форме

$$(\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha})\delta n_1^{\beta} \geqslant 0. \qquad \text{(II.88)}$$

Так как δn_1^{β} по определению – величина положительная, из выражения (II.88) найдем

$$\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha} \geqslant 0. \qquad \text{(II.89)}$$

Поскольку первый компонент для системы в целом, и в частности, для β-фазы является действительным компонентом, т.е. хотя бы и в малом количестве, но заведомо имеется в этой фазе, то наряду с только что проанализированным процессом мы вправе рассмотреть и обратный процесс, а именно перенос dn_1 молей из β- в α-фазу. В соответствии с этим теперь условие равновесия (II.87) приводит к соотношению

$$\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta} \geqslant 0. \qquad \text{(II.90)}$$

Итак, если рассматриваемый компонент присутствует в обеих фазах, то условие равновесия приводит к зависимости (II.89) и (II.90), которые справедливы только при знаке равенства, тогда как при знаке неравенства они взаимно исключаются. Отбрасывая на этом основании знак неравенства, убеждаемся, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента одинаков во всех фазах, для которых этот компонент – действительный, т.е. приходим, таким образом, к условиям равновесия в виде (II.86).

На основании изложенных соображений можно сделать существенно иной вывод о возможных компонентах. Если, например, первый компонент присутствует только в α-фазе, а в других фазах отсутствует, то может идти речь о переходе этого компонента из α-фазы в любую другую, что приводит к соотношению (II.89). Однако этому процессу нельзя противопоставить обратный процесс перемещения этого компонента из какой-либо другой фазы, где нет даже его следов, в α-фазу. В этом случае соотношение (II.89) неприменимо, и поэтому мы не можем игнорировать знак неравенства.

Следовательно, на основании термодинамики можно утверждать лишь, что химический потенциал возможного компонента в той фазе, где этот компонент присутствует, меньше химического потенциала (или в крайнем случае равен ему) того же компонента в других фазах, где при равновесии нет даже его следов [39]. В этом случае вместо условия

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots = \mu_i^{r}$$

мы можем записать равенство

$$\mu_i = \tilde{M}_i \,, \tag{II.91}$$

где $\tilde{M}_i$ – численное значение химического потенциала i-го компонента для всех фаз, в которых i-й компонент является действительным, и

$$\mu_i \geqslant \tilde{M}_i \tag{II.92}$$

для всех фаз, в которых i-й компонент является возможным. Иначе говоря, если для какого-либо компонента отсутствует равенство химических потенциалов в разных фазах, то при термодинамическом равновесии такой компонент сосредоточивается в той фазе (или в тех фазах), где его химический потенциал минимален [1].

Таким образом, вопрос об игнорировании существования возможных компонентов выходит за рамки термодинамики и решен нами с привлечением молекулярно-кинетических представлений [40].

Отметим, что условие типа (II.92) широко используется как эффективный критерий выбора устойчивых при заданных условиях фаз из произвольного большого набора всех возможных фаз в современных алгоритмах, предназначенных для компьютерного расчета равновесного фазового и химического состава в сложных системах (см., например [41, 42]).

4. Условия равновесия гетерогенной системы с химическими реакциями. Закон действующих масс

Для систем, в которых между компонентами протекают химические реакции, общее состояние термодинамического равновесия следует конкретизировать следующим образом. Химическое равновесие – это неизменяющееся во времени состояние системы, в состав которой входят компоненты, способные реагировать между собой химически, и продукты реакции. Термодинамически можно установить условия равновесия в такой системе и показать, как на нее влияет изменение параметров состояния (температуры и давления).

Пользуясь методом Гиббса, рассмотрим систему, в которой проходит реакция:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu'_k A_k + \nu'_{k+1} A_{k+1} \,, \tag{II.93}$$

где ν_i и ν'_i – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции соответственно. Стехиометрическое уравнение такой реакции в общем виде следующее:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \tag{II.94}$$

По условию продукты реакции берут с положительным знаком, а исходные вещества – с отрицательным. В данном случае рассматриваемую k-компонентную r-фазную систему можно получить смешением $(k - 1)$

веществ $A_1, A_2, \ldots, A_{k-1}$, поскольку, по предположению, первые два выступают в обратимую реакцию (II.93) и образуют два других вещества.

Запишем уравнения связи для рассматриваемой системы. Обозначим числа молей образующих данную систему исходных веществ соответственно $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_{k-1}^0$. Эти величины постоянны, поскольку речь идет о закрытой системе. В результате реакции образовались два новых вещества A_k и A_{k+1}. Числа молей веществ, составляющих данную систему после прохождения реакции (II.93) и установления равновесия, будут равны соответственно $n_1, n_2, \ldots, n_k, n_{k+1}$ – всего $k+1$ веществ. Понятно, что $n_1 \neq n_1^0$ и $n_2 \neq n_2^0$, поскольку некоторое количество веществ A_1 и A_2 пошло на образование определенного количества продуктов реакции A_k и A_{k+1}. Величины n_i и n_i^0 для веществ, не принимающих участия в реакции (II.93), тождественны. При записи уравнений связи следует иметь в виду, что условия постоянства энтропии, объема и чисел молей веществ, не участвующих в реакции (II.93), будут иметь такой же вид, как и в случае отсутствия рассматриваемой реакции [т.е. вид уравнений (II.82)], а при записи условия постоянства чисел молей реагирующих веществ A_1 и A_2 необходимо учесть, что часть их войдет в состав продуктов реакции.

В результате будем иметь:

$$\Phi_1 = \sum_{j=1}^{r} n_1^j + \frac{\nu_1}{\nu_k'} \sum_{j=1}^{r} n_k^j - n_1^0 = 0; \qquad \Phi_2 = \sum_{j=1}^{r} n_2^j + \frac{\nu_2}{\nu_1} \sum_{j=1}^{r} n_k^j -$$

$$- n_2^0 = 0. \qquad \text{(II.95)}$$

Вполне очевидно, что при отсутствии в системе химических реакций уравнения (II.95) переходят в выражения (II.82). Отсюда следует, что условия равновесия (II.86), выведенные для систем без химических превращений, справедливы и для систем с химическими превращениями. Однако в первом случае они необходимы и достаточны, а во втором они лишь необходимы [1].

Для установления дополнительных условий равновесия закрытых систем, в которых протекают химические реакции, примем во внимание, что изменения числа молей веществ, принимающих участие в обратимой реакции, в рассматриваемом случае взаимно связаны, согласно уравнению (II.93):

$$|\delta n_1^j| : |\delta n_2^j| : |\delta n_k^j| : |\delta n_{k+1}^j| = \nu_1 : \nu_2 : \nu_k' : \nu_{k+1}', \qquad \text{(II.96)}$$

где в прямых скобках – абсолютные значения приращений числа молей.

Дифференцирование функции Φ, составленной согласно выражению (II.84) с помощью уравнений связи (II.82) и (II.95), по числу молей (например, вещества A_1 в j-той фазе) и приравнивание результатов дифференцирования нулю с учетом соотношения (II.96) приводят к окончательному результату:

$$\nu_1\mu_1^j + \nu_2\mu_2^j = \nu'_k\mu_k^j + \nu'_{k+1}\mu_{k+1}^j. \qquad (II.97)$$

Уравнение (II.97) выражает условие химического равновесия в j-той фазе. Во всех других фазах, в которых протекает данная реакция, условие химического равновесия выражается аналогично, поскольку, согласно уравнениям (II.86), химические потенциалы веществ имеют одинаковые значения во всех фазах.

В общем случае условие равновесия для собственно химической реакции вида (II.93) примет вид

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \qquad (II.98)$$

где суммирование проводится по всем участникам реакции. Таким образом, в общем виде условие гетерогенного равновесия, согласно Гиббсу, определяется уравнениями (II.86) и (II.98).

Из условия (II.98) легко получить основной закон химического равновесия – закон действующих масс, если химические потенциалы в явной форме выразить через концентрации или парциальные давления компонентов. Впервые закон действующих масс был сформулирован Гульдбергом и Вааге (1867 г.) на основе кинетического рассмотрения идеальных газов. Такой подход приемлем только для простейших реакций. В общем случае закон действующих масс вытекает из термодинамических соображений.

Пусть в однородной системе, состоящей из идеальных газов, протекает химическая реакция (II.93). Подставив значение химического потенциала из уравнения (II.52) в условие химического равновесия (II.98), получим

$$\sum_i \nu_i \mu_i^*(T) + \sum_i \nu_i RT \ln p_i = 0, \qquad (II.99)$$

откуда

$$\sum_i \nu_i \ln p_i = -\sum_i \nu_i \mu_i^*(T)/RT, \qquad (II.100)$$

т.е. левая часть уравнения (II.100) – функция только температуры $f(T)$. Заменим сумму логарифмов p_i логарифмом произведения p_i, а $f(T)$ логарифмом некоторой функции $K_p^{id}(T)$. Тогда уравнение (II.100) можно переписать в виде

$$\ln \prod_i (p_i^{\nu_i}) = \ln K_p^{id}(T), \qquad (II.101)$$

где p_i – парциальные давления составляющих системы в момент равновесия.

Величина K_p^{id}, выраженная через равновесные парциальные давления в идеальной газовой смеси, есть функция только температуры и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений веществ в исходной смеси, т.е. от относительно исходных количеств веществ. Отметим, что K_p^{id} для равновесной смеси реальных газов зависит от давления. Величина K_p^{id} называется константой химического равновесия или просто кон-

стантой равновесия, а уравнение (II.101) выражает закон действующих масс в применении к идеальным газам.

Очевидно, что значение константы равновесия реакции — не произвольное. Отсюда можно заключить, что выбор стандартного состояния для начала отсчета химического потенциала зависит от природы реагирующих веществ в том случае, когда имеется возможность химического взаимодействия между составляющими смеси. Поэтому представляет определенный интерес другой вывод закона действующих масс, который не требует привлечения стандартных состояний.

Следуя Гуггенгейму [44], рассмотрим два набора определенных значений парциальных давлений p_i, обозначенных соответственно через p_i' и p_i''. Тогда для каждого i-того вещества имеем, независимо от какого бы то ни было выбора стандартного состояния

$$\mu_i'' - \mu_i' = RT\ln(p_i''/p_i'). \qquad \text{(II.102)}$$

Предположим теперь, что набор величин p_i', а также p_i'' отвечает каждый состоянию химического равновесия (II.102) при одинаковой температуре. Тогда, согласно условию химического равновесия (II.98), для реакции общего вида (II.93) можем записать

$$\nu_1\mu'_{A_1} + \nu_2\mu'_{A_2} + \ldots = \nu'_1\mu'_{A'_1} + \nu'_2\mu'_{A'_2} + \ldots;$$

$$\nu_1\mu''_{A_1} + \nu_2\mu''_{A_2} + \ldots = \nu'_1\mu''_{A'} + \nu'_2\mu''_{A'_2} + \ldots.$$

Вычитая одно уравнение из другого и принимая во внимание выражение (II.102), после несложных преобразований окончательно получим

$$(p''_{A'_1})^{\nu'_1}(p''_{A'_2})^{\nu'_2}\ldots \mid (p''_{A_1})^{\nu_1}(p''_{A_2})^{\nu_2}\ldots = (p'_{A'_1})^{\nu'_1}(p'_{A'_2})^{\nu'_2}\ldots$$

$$\ldots \mid (p'_{A_1})^{\nu_1}(p'_{A_2})^{\nu_2}\ldots \qquad \text{(II.103)}$$

Так как подобное состояние должно быть справедливо для любого другого набора равновесных значений p_i при той же самой температуре, отсюда следует, что равенство (II.103) эквивалентно выражению (II.101).

Константа равновесия связывает парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить парциальное давление ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения парциальных давлений всех участников реакции и не привело бы к прежнему численному значению константы равновесия при данных условиях. Таково содержание закона действующих масс.

Формулировку закона действующих масс, соответствующую уравнению (II.101), можно сохранить также и для реальных газов, если парциальные давления участников реакции заменить их фугитивностями. Тогда

$$\prod_i(\varphi_i^{\nu_i}) = \varphi_1'^{\nu'_1}\varphi_2'^{\nu'_2}\ldots \mid \varphi_1^{\nu_1}\varphi_2^{\nu_2}\ldots = K_\varphi(T). \qquad \text{(II.104)}$$

Приняв во внимание, что величина $\mu_i^*(T)$ в уравнениях (II.52) и (II.57) одна и та же, получим

$$K_p^{id}(T) = K_\varphi(T). \qquad \text{(II.105)}$$

Величина $K_\varphi(T)$ не зависит от давления.

Закон действующих масс можно выразить не только через парциальные давления и фугитивности, но и через концентрации реагирующих газов, если в условие химического равновесия (II.98) подставить уравнение химического потенциала в виде (II.53). Тогда можем записать

$$K_x^{id}(T, p) = \prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} K_p^{id}(T), \qquad \text{(II.106)}$$

где зависимость $K_x^{id}(T, p)$ от давления полностью определяется множителем $p^{-\sum_i \nu_i}$.

Учитывая, что

$$p_i = (n_i/V)RT = c_iRT, \qquad \text{(II.107)}$$

где c_i – мольно-объемная концентрация составляющей i, нетрудно убедиться, что

$$K_c^{id}(T) = \prod_i c_i^{\nu_i} = (RT)^{-\sum_i \nu_i} K_p^{id}(T). \qquad \text{(II.108)}$$

Если $\sum_i \nu_i = 0$, то

$$K_p^{id}(T) = K_x^{id}(T) = K_c^{id}(T). \qquad \text{(II.109)}$$

Не повторяя аналогичных рассуждений, укажем, что для реального твердого или жидкого раствора

$$\prod_i (a_i^{\nu_i}) = a_1'^{\nu_1'} a_2'^{\nu_2'} \ldots \mid a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \ldots = K_a(T, p), \qquad \text{(II.110)}$$

причем

$$K_x^{id}(T, p) = K_a(T, p). \qquad \text{(II.111)}$$

В бесконечно разбавленных растворах [4] для концентрации растворенных веществ (мольно-объемной или моляльности) соответственно справедливы соотношения

$$c_i \cong x_i / v_1^\circ, \qquad \text{(II.112)}$$

и $$m_i \cong 1000 x_i / M_1^\circ, \qquad \text{(II.113)}$$

где v_1° и M_1° – мольный объем и молекулярная масса чистого растворителя соответственно.

С учетом (II.112) и (II.113) нетрудно убедиться, что в бесконечно разбавленном растворе

$$K_c(T, p) = K_x(T, p) v_1^{0\,(-\sum_i \nu_i)}; \qquad \text{(II.114)}$$

$$K_m(T, p) = K_x(T, p) (M_1/\,1000)^{-\sum_i \nu_i}. \qquad \text{(II.115)}$$

Формулы для константы химического равновесия (II.101) и (II.104) можно применять и в том случае, когда в реакции, кроме газов, участвуют твердые или жидкие вещества (гетерогенные реакции). Тогда в правую часть формулы будут входить парциальные давления или фугитивности паров конденсированных веществ. Если в реакции участвуют жидкие или твердые вещества, не образующие между собой растворов, то при данной температуре парциальное давление этих конденсированных компонентов реакции является величиной постоянной, зависит только от температуры и не зависит от парциальных давлений других газов или паров, имеющихся в системе. Поэтому для удобства расчетов в выражениях (II.101) и (II.104) вводят давления паров конденсированных веществ в константу равновесия, которая в этом случае будет определяться парциальным давлением только газообразных участников реакции.

Механизм гетерогенной реакции (например, протекает она в газовой фазе или на поверхности раздела фаз) не влияет на вывод закона действующих масс в гетерогенных системах, поскольку термодинамика позволяет судить о равновесии процесса лишь по исходному и конечному состояниям системы.

Частным примером химического равновесия может служить равновесие при диссоциации химического соединения A_mB_n в бинарном растворе типа A–B. В рассматриваемом случае константу равновесия реакции удобно выразить через степень диссоциации соединения A_mB_n. Предположим, что соединение A_mB_n диссоциирует согласно схеме

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA_1 + nB_1. \qquad \text{(II.116)}$$

Применяя к (II.116) закон действующих масс в общем случае можем записать

$$K_x(T, p) = \frac{x_{A_1}^m x_{B_1}^n}{x_{A_mB_n}} \cdot \frac{\gamma_{A_1}^m \gamma_{B_1}^n}{\gamma_{A_mB_n}}, \qquad \text{(II.117)}$$

где x_i – истинная мольная доля частиц i-го сорта в растворе соответственно.

Обозначим через p суммарную долю мономерных частиц A и B в бинарном растворе A–B. Тогда справедливо выражение

$$P = \frac{n_{A_1} + n_{B_1}}{n_A + n_B} = \frac{1 - x_{A_mB_n}}{1 + (m+n-1)x_{A_mB_n}}, \qquad \text{(II.118)}$$

где $(n_{A_1} + n_{B_1})$ – общее число мономерных частиц A и B в растворе, n_A и n_B – число аналитических молей компонентов A и B в растворе соответственно.

Отсюда получим

$$x_{A_mB_n} = (1 - P)/[1 + (m + n - 1)P]. \qquad (II.119)$$

Используя (II.119) и записав уравнения материального баланса для первого и второго компонентов, нетрудно убедиться, что

$$x_{A_1} = \frac{nx_A - mx_B + mP}{1 + (m + n - 1)P}. \qquad (II.120)$$

$$x_{B_1} = \frac{mx_B - nx_A + nP}{1 + (m + n - 1)P}. \qquad (II.121)$$

После подстановки соотношений (II.119) – (II.121) в выражение (II.117) получим

$$K_a(T, p) = \frac{(nx_A - mx_B + mP)^m (mx_B - nx_A + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)_P]^{m+n-1}(1 - P)} \cdot \frac{\gamma_{A_1}^m \gamma_{B_1}^n}{\gamma_{A_mB_n}}. \qquad (II.122)$$

Очевидно, что для раствора стехиометрического состава величина P тождественно равна степени диссоциации α соединения A_mB_n. Следовательно, в этом случае

$$K_a(T, p) = \frac{m^m n^n \alpha^{m+n}}{[1 + (m + n - 1)\alpha]^{m+n-1}(1 - \alpha)} \cdot \frac{\gamma_{A_1}^m \gamma_{B_1}^n}{\gamma_{A_mB_n}}. \qquad (II.123)$$

Для бинарного простого соединения при $m = n = 1$ соотношение (II.123) преобразуется к виду

$$K_a(T, p) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot \frac{\gamma_{A_1}\gamma_{B_1}}{\gamma_{AB}}. \qquad (II.124)$$

Значение степени диссоциации соединения A_mB_n в растворе, согласно определению этой величины, можно рассчитать по формулам:

$$\alpha = (mx_B - nx_A + np)/(m + n)x_B. \qquad (II.125)$$

для растворов, более богатых первым компонентом (A) по сравнению с составом соединения,

$$\alpha = (nx_A - mx_B + mp)/(m + n)x_A. \qquad (II.126)$$

для растворов, более богатых вторым компонентом (B) по сравнению с составом соединения.

Таким образом, зная $K_x(T, p)$ или параметр p с помощью уравнений (II.125) и (II.126) можно установить характер температурно-концентрационной зависимости степени диссоциации соединения A_mB_n в бинарном

растворе $A-B$. Конкретное использование уравнения закона действующих масс вида (II.122), для определения параметра p зависит от выбора модели, согласно которой записываются выражения γ_{A_1}, γ_{B_1} и $\gamma_{A_mB_n}$.

В квазибинарном растворе $C - A_mB_n$ степень диссоциации соединения A_mB_n можно связать с константой равновесия $K_c(T, p)$ реакции (II.116) с помощью выражения вида

$$K_c(T, p) = m^m n^n \alpha^{m+n} c_{A_mB_n}^{m+n-1} / (1 - \alpha), \qquad (II.127)$$

где $c_{A_mB_n}$ – мольно-объемная концентрация A_mB_n. На основании формулы (II.127) для бинарного соединения AB можем записать

$$K_c(T, p) = c_{A_mB_n} \alpha^2 / (1 - \alpha). \qquad (II.128)$$

Последнее равенство представляет собой простейшую форму записи закона разведения Оствальда [45]. Согласно формулам (II.127) и (II.128) с уменьшением концентрации растворенного соединения (т.е. с увеличением разбавления) степень диссоциации возрастает. В бесконечно разбавленных растворах, когда $c \to 0$, степень диссоциации $\alpha \to 1$, т.е. соединение почти полностью диссоциирует.

Закон действующих масс широко применяют при вычислении равновесных концентраций различного вида дефектов в полупроводниках и при количественном учете химического взаимодействия между легирующими элементами в твердых растворах полупроводник – акцептор – донор.

Например, для беспримесного стехиометрического полупроводника с электрически неактивными дефектами Френкеля [46, 47] протекает "реакция" вида

$$M_S + \square_I \rightleftharpoons V_M + I_M, \qquad (II.129)$$

где M_S – атом соответствующей компоненты кристалла MX в нормальном узле, $\square_I$ – пустое междоузлие, V_M и I_M – вакансия и междоузельный атом M.

Применяя закон действующих масс к реакции (II.129), можем записать

$$K_{F_M} = N_{V_M} N_{I_M} / (N_{M_S} N_o), \qquad (II.130)$$

где K_{F_M} – константа, определяющая равновесную концентрацию рассматриваемых дефектов, N_{M_S} и N_o – равновесные концентрации, (ат/м^3) заполненных узлов M и свободных междоузлий соответственно. Поскольку $N_{I_M} \ll N_{M_S}$, т.е. концентрация дефектов мала по сравнению с концентрацией узлов решетки, то уравнение закона действующих масс (II.130) можно переписать в виде:

$$K^*_{F_M} = N_{V_M} N_{I_M}. \qquad (II.131)$$

На основании выражения (II.131), учитывая условие стехиометрии, для равновесной концентрации дефектов Френкеля имеем

$$N_F = N_{V_M} = N_{I_M} = \sqrt{K^*_{F_M}}\,, \tag{II.132}$$

где константу $K^*_{F_M}$ можно рассчитать из выражения

$$K^*_F = NN' \exp(-W_F/kT). \tag{II.133}$$

Здесь N' – концентрация междоузлий, N – общее число узлов, k – постоянная Больцмана, W_F – энергия образования дефекта Френкеля.

Другие примеры отыскания равновесных концентраций дефектов в кристалле на основе закона действующих масс можно найти в работах [46, 47].

При двойном легировании полупроводника процесс ионизации атомов легирующих элементов донорного (D) и акцепторного (A) типа приводит к присутствию в твердом растворе различно заряженных частиц, что неизбежно обусловливает процессы взаимодействия между ними. Процессы ионизации атомов легирующих элементов, межионного и электронно-дырочного взаимодействия можно представить в виде следующих реакций:

$$D \rightleftharpoons D^+ + e^-\,; \tag{II.134}$$

$$A \rightleftharpoons A^- + e^+\,; \tag{II.135}$$

$$e^- + e^+ \rightleftharpoons (e^- e^+)\,; \tag{II.136}$$

$$D^+ + A^- \rightleftharpoons (AD)^0\,, \tag{II.137}$$

где e – носитель заряда, $(AD)^0$ – нейтральный донорно-акцепторный комплекс.

Применение закона действующих масс к реакции (II.134) – (II.137) позволяет дать количественное термодинамическое описание указанных процессов [48–51].

5. Критерии устойчивости фаз и гетерогенных систем

Термодинамические неравенства, выражающие условия устойчивости, наряду с принципом равновесия, составляют основу химической термодинамики гетерогенных систем.

Теория термодинамической устойчивости была разработана Гиббсом и изложена им в первой части его основной термодинамической работы о равновесии гетерогенных веществ, вышедшей в 1876 г. [1]. Основные аспекты этой теории с дополнительными разъяснениями даны в оригинальных работах [22, 32, 35, 52, 53] и кратко изложены в курсах по термодинамике [23, 45, 54–59]. Рассмотренные ранее общие условия равновесия термодинамических систем, если они записаны в виде выражений (II.64), (II.65), (II.72) – (II.74) со знаком равенства, свидетельствуют только о том, что в состоянии равновесия соответствующие термоди-

намические функции при заданных дополнительных ограничениях на переменные состояния системы принимают экстремальное (стационарное) значение. Вполне очевидно, что из условия равенства нулю вариаций первого порядка вида $\delta S = 0$ или $\delta\psi = 0$, где ψ – термодинамический потенциал, нельзя определить тип экстремума, а значит и ответить на вопрос, какой характер устойчивости присущ данному равновесному состоянию: стабильный, нейтральный, метастабильный или вообще нереализуемый (лабильный).

Чтобы получить такой ответ, следует рассмотреть полные вариации энтропии или термодинамических потенциалов. В наиболее общем виде условия устойчивости равновесия определяются выражениями

$$(\Delta S)_{U,\,V,\,n_1,\,\ldots,\,n_k} < 0, \qquad \text{(II.138)}$$

$$(\Delta U)_{S,\,V,\,n_1,\,\ldots,\,n_k} > 0, \qquad \text{(II.139)}$$

которые охватывают любые типы равновесий. Здесь "Δ" – оператор, который относится к бесконечно малым и к конечным изменениям состояния.

На основании неравенств (II.138) и (II.139) можно дать характеристику следующих типов равновесия.

Стабильное состояние равновесия. Является следствием второго закона термодинамики. Для всех возможных изменений состояния равновесия при заданных условиях имеем

$$(\Delta S)_{U,\,V,\,n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k} < 0, \quad (\delta S)_{U,\,V,\,n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k} = 0; \qquad \text{(II.140)}$$

$$(\Delta U)_{S,\,V,\,n,\,\ldots,\,n_k} > 0, \quad (\delta U)_{S,\,V,\,n,\,\ldots,\,n_k} = 0. \qquad \text{(II.141)}$$

Стабильное состояние равновесия возникает в тех случаях, когда характеристические функции имеют абсолютный условный минимум, а энтропия – максимум (рис. 3, *а*).

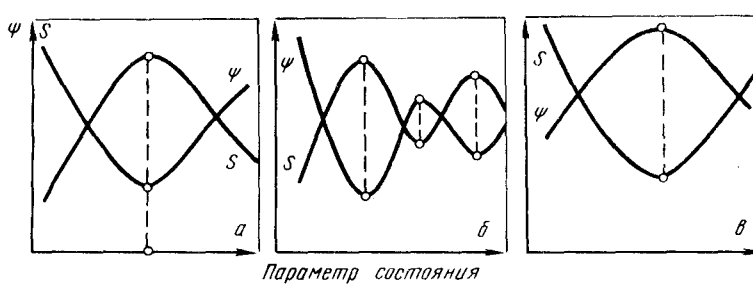


Рис. 3. Характер зависимости энтропии S и термодинамических потенциалов ψ для стабильного (*а*), метастабильного (*б*) равновесия и лабильного состояния (*в*)

Лабильное (абсолютно неустойчивое) состояние. При отсутствии пассивных сил сопротивления [1] для всех возможных изменений состояния имеем

$$(\Delta S)_{U,\ V,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k} > 0, \tag{II.142}$$

$$(\Delta U)_{S,\ V,\ n_1,\ \ldots,\ n_k} < 0. \tag{II.143}$$

Лабильное состояние возникает в тех случаях, когда характеристические функции имеют максимум, а энтропия минимум (рис. 3, *в*). Лабильное состояние физически не реализуется, так как в данном случае любые изменения состояния вызывают протекание таких процессов, которые переводят систему в равновесное состояние. Физическая нереализуемость лабильного состояния доказывается методами статистической термодинамики.

Нейтральное (безразличное) состояние равновесия* (см. более подробно в работах [4, 22]. Реализуется не в одном, а в целой серии состояний. Относится к границе между устойчивыми равновесными и лабильными состояниями. В данном случае имеем нестрогий максимум:

$$(\Delta S)_{U,\ V,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k} = 0 \tag{II.144}$$

или нестрогий минимум

$$(\Delta U)_{S,\ V,\ n_1,\ \ldots,\ n_k} = 0. \tag{II.145}$$

Частными примерами безразличного состояния являются азеотропная точка или трехфазное равновесие в тройной системе, когда составы сосуществующих фаз на концентрационном треугольнике Гиббса расположены на одной прямой (рис. 4).

Метастабильное состояние равновесия. Критерии метастабильного состояния равновесия представлены неравенствами, по форме записи сов-

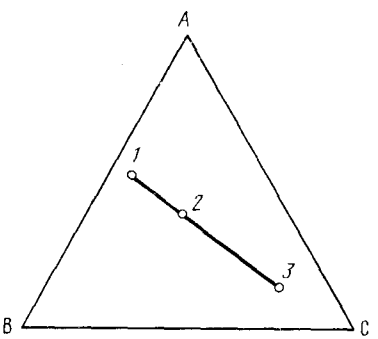


Рис. 4. Тройная система, состоящая из трех фаз α (*1*), β (*2*) и γ (*3*) в безразличном состоянии

*Термин был введен Дюгемом.

падающими с выражениями (II.140) и (II.141), однако здесь знак Δ относится только к бесконечно малым изменениям состояния. Метастабильное состояние равновесия устойчиво по отношению к бесконечно малым воздействиям (к примыкающим состояниям, т.е. бесконечно близким к равновесному) и неустойчиво относительно конечных воздействий (к более удаленным состояниям). Метастабильные состояния равновесия возникают в тех случаях, когда характеристические функции имеют несколько локальных минимумов, а энтропия – соответственно максимумов (рис. 3, *б*).

Типичными примерами метастабильного состояния равновесия могут служить переохлажденная жидкость [60–62] и пересыщенный раствор.

Механическими аналогами стабильного и метастабильного равновесий и лабильного состояния являются соответственно шарик, лежащий на дне глубокой впадины (рис. 5, *а*), неглубокой лунки на склоне горы (рис. 5, *б*) и на вершине горки (рис. 5, *в*).

Критерии устойчивости однородной системы. Рассмотрим теперь конкретные следствия, вытекающие из представленных выше общих условий устойчивости равновесия (II.138) и (II.139). Напомним, что следует различать два типа устойчивости, выражаемой этими неравенствами: устойчивость к бесконечно малым и устойчивость к конечным изменениям параметров состояния.

По Гиббсу [1], устойчивость фазы относительно конечных изменений величин состояния [см. 32] определяется двумя неравенствами:

$$\delta U^k - T\delta S^k + p\delta V^k - \mu_1 \delta n_1^k - \ldots - \mu_{r+1}\delta n_{r+1}^k \geqslant 0 \qquad \text{(II.146)}$$

для новых фаз микроскопического размера,

$$U^k - TS^k + pV^k - \mu_1 n_1^k - \ldots - \mu_{r+1} n_{r+1}^k \geqslant 0 \qquad \text{(II.147)}$$

для новых фаз макроскопического размера.

Здесь верхний индекс k относится к новой фазе, а интенсивные параметры к старой фазе.

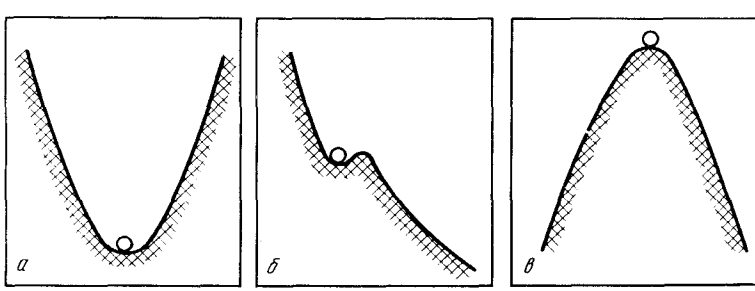


Рис. 5. Механический аналог стабильного (*а*) и метастабильного (*б*) равновесия и лабильного состояния (*в*)

Соотношение (II.147) имеет большую практическую ценность. Чтобы раскрыть его физический смысл, применим его к старой фазе в новом состоянии. Тогда вместо (II.147) можем записать

$$U^i - TS^i + pV^i - \mu_1 n_1^i - \ldots - \mu_{r+1} n_{r+1}^i \geqslant 0, \qquad \text{(II.148)}$$

где индекс i относится к старой фазе.

Для старой фазы в первоначальном состоянии фундаментальное уравнение (II.17) можно записать в виде:

$$U^{oi} - TS^{oi} + pV^{oi} - \mu_1 n_1^{oi} - \ldots - \mu_{r+1} n_{r+1}^{oi} = 0, \qquad \text{(II.149)}$$

поскольку по условию рассмотрения исходное состояние является равновесным. Верхний индекс "0" относится к исходному состоянию.

Далее, суммируя выражения (II.147) и (II.148) и вычитая (II.149), получим

$$U^k - (U^{oi} - U^i) + T(S^{oi} - S^k - S^i) - p(V^{oi} - V^k - V^i),$$
$$-\mu_1 (n_1^{oi} - n_1^k - n_1^i) - \ldots - \mu_{r+1} (n_{r+1}^{oi} - n_{r+1}^k - n_{r+1}^i) \geqslant 0. \qquad \text{(II.150)}$$

Принимая во внимание дополнительные уравнения связи, наложенные на переменные состояния, типа (II.82), где учтены старая и новая фазы, можем записать равенства:

$$\left.\begin{aligned} &S^{oi} - S^k - S^i = 0, \\ &V^{oi} - V^k - V^i = 0, \\ &n_1^{oi} - n_1^k - n^i = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &n_{r+1}^{oi} - n_{r+1}^k - n_{r+1}^i = 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.151)}$$

Отсюда на основе (II.150) с учетом (II.151) интегральное условие устойчивости фазы (II.147) относительно прерывных изменений состояния преобразуется к виду

$$U^k - (U^{oi} - U^i) \geqslant 0, \qquad \text{(II.152)}$$

где левая часть выражает приращение внутренней энергии, связанное с образованием новой макроскопической фазы в состоянии U^k и изменением состояния старой фазы от $U^{o(i)}$ до U^i.

Согласно выводу А.В.Сторонкина [32], неравенство (II.152) не учитывает работу образования поверхности раздела между старой и новой фазами и поэтому менее строгое, чем условие устойчивости (II.146).

Следовательно, критерий устойчивости, записанный в форме неравенства (II.147), является лишь достаточным и свидетельствует о том, что фаза устойчива относительно конечных (прерывных) изменений состояния, если работа образования новой фазы макроскопических размеров положительна.

Достаточный критерий устойчивости охватывает все стабильные равновесия и не применим к метастабильным. Таким образом неравенство

(II.147) служит критерием, который позволяет отличить стабильные состояния от метастабильных. Отметим, что описанные условия равновесия гетерогенных систем типа (II.86) являются уравнениями границы между областями стабильных и метастабильных состояний. Геометрически эти границы представляют собой поверхности или линии на диаграмме состояний, поэтому знание диаграмм состояний позволяет определить, какие фазы являются метастабильными по отношению к другим.

Условие устойчивости (II.146) справедливо для стабильных и метастабильных состояний равновесия, которые оба устойчивы относительно образования микрофаз. Поэтому неравенство (II.146) следует рассматривать как необходимое и достаточное условие устойчивости фаз относительно прерывных (конечных) изменений состояния. Знак равенства в выражении (II.146) означает, что относительно образования новых фаз имеется нейтральное равновесие [см. условия (II.144) и (II.145)], т.е. новые фазы могут сосуществовать с первоначальными фазами и интенсивные параметры T, p, μ_i являются общими значениями этих величин, которые требуют условия равновесия.

Если рассматриваемая фаза неустойчива по отношению к бесконечно малым изменениям, то она абсолютно неустойчивая и, следовательно, не может существовать. Поэтому реализуемые состояния подвижного равновесия отличают от нереализуемых с помощью критерия устойчивости по отношению к непрерывным (бесконечно малым) изменениям состояния.

При рассмотрении взаимной устойчивости равновесных состояний данной и примыкающей фаз на основании интегрального критерия устойчивости (II.147), записанного со знаком больше*, вытекает неравенство, полученное Гиббсом [1]

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu_1 \Delta n_1 + \Delta \mu_2 \Delta n_2 + \ldots + \Delta \mu_k \Delta n_k > 0. \qquad \text{(II.153)}$$

Оно является необходимым и достаточным условием устойчивости относительно непрерывных изменений состояния.

Здесь оператор "Δ" означает точное приращение соответствующей величины при переходе из исследуемого состояния в примыкающие (бесконечно близкие).

Фиксируя в неравенстве (II.153) значения $(k + 1)$ параметров по одному из каждого слагаемого, кроме того, которое рассматривается, причем из фиксированных $(k + 1)$ параметров, по крайней мере, один должен быть экстенсивным, можно получить частные условия устойчивости, типа

---

* Отсутствие знака равенства в формуле (II.147) означает, что случай сосуществования (нейтрального равновесия) примыкающей фазы с исследуемой фазой исключен из рассмотрения.

$$(\Delta T/\Delta S)_a > 0;$$
$$(\Delta p/\Delta V)_a < 0; \qquad \text{(II.154)}$$
$$(\Delta \mu_i/\Delta n_i)_a > 0.$$

Здесь под индексом a имеется в виду способ закрепления параметров, который определяется характером рассматриваемого процесса изменения состояния фазы.

Отметим, что если в выражении (II.153) закрепить одновременно $(k + 1)$ интенсивных параметра, то, в соответствии с фундаментальным уравнением Гиббса (II.24), автоматически будет закреплен $(k + 2)$-ой интенсивный параметр, т.е. состояние системы тем самым будет фиксировано, и все возможные изменения будут сводиться только к изменению массы. Следовательно, в этом случае неравенство (II.153) потеряет смысл.

Неравенства (II.154) являются необходимыми и достаточными условиями термической, механической и химической устойчивости по отношению к разделительной диффузии фаз относительно бесконечно малых (непрерывных) изменений состояния. Согласно этим неравенствам температура и энтропия, а также химические потенциалы и сопряженные с ними числа молей компонентов изменяются всегда симбатно, а давление и объем всегда антибатно.

Заменив в неравенстве (II.152) полные приращения соответствующих величин на полные дифференциалы, можем записать достаточные условия устойчивости относительно непрерывных изменений состояния вида

$$\mathrm{d}T\mathrm{d}S - \mathrm{d}p\,\mathrm{d}V + \mathrm{d}\mu_1\mathrm{d}n_1 + \mathrm{d}\mu_2\mathrm{d}n_2 + \ldots + \mathrm{d}\mu_k\mathrm{d}n_k > 0; \qquad \text{(II.155)}$$

$$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}S)_a > 0; \quad (\mathrm{d}p/\mathrm{d}V)_a < 0; \quad (\mathrm{d}\mu_i/\mathrm{d}n_i)_a > 0. \qquad \text{(II.156)}$$

На границе устойчивости производные (II.156) обращаются в нуль, тогда как обратные им величины в нуль не обращаются.

Условие устойчивости (II.153) можно переписать в другой форме, которая полезна при решении некоторых конкретных задач. При малом отклонении от равновесного состояния изменение внутренней энергии системы U можно считать функцией S, V и n_i. Учитывая, что во всех устойчивых состояниях системы, за исключением критической точки, вариации термодинамических переменных таковы, что члены второго порядка превышают сумму всех членов более высокого порядка, в разложении

$$\Delta U = \delta U + {}^1/_2\,\delta^2 U + \ldots \qquad \text{(II.157)}$$

можно ограничиться двумя слагаемыми.

В то же время, разлагая внутреннюю энергию в ряд Тейлора относительно переменных S, V и n_i с точностью до членов второго порядка малости и используя известные термодинамические соотношения, нетрудно убедиться, что

$$\Delta U = T'\Delta S - p'\Delta V + \sum_i \mu_i' \Delta n_i + \frac{1}{2}\left(\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum_{i=1}^{k} \Delta \mu_i \Delta n_i\right). \tag{II.158}$$

Сопоставляя выражения (II.157) и (II.158), находим, что

$$\delta^2 U = \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum_{i=1}^{k} \Delta \mu_i \Delta n_i. \tag{II.159}$$

Отсюда условие устойчивости (II.153) можем переписать в форме

$$\delta^2 U > 0. \tag{II.160}$$

Условие (II.160) выполняется при любых δS, δV и δn_i, если детерминант квадратичной формы (II.160), составленный из ее коэффициентов, вида

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_k} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_k} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_k} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_k} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_k} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_k^2} \end{vmatrix} \tag{II.161}$$

и его главные миноры и элементы главной диагонали, получающиеся последовательным вычеркиванием строк и столбцов

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_{k-1}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_{k-1}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_{k-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n_{k-1} \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_{k-1} \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_{k-1}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_{k-1}^2} \end{vmatrix}, \ldots, \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix}, \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V}\right)_{V,n} \tag{II.162}$$

будут положительными.

Запишем критерий устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния через вторые производные термодинамических потенциалов в общем виде.

Введем в неравенство (II.153) обобщенные координаты X_i и Y_i и перепишем его в виде

$$\sum_{i=1}^{m} \Delta Y_i \Delta X_i > 0. \tag{II.163}$$

Рассматривая внутреннюю энергию как функцию обобщенных координат Y_i, можем записать

$$\mathrm{d}U = \sum_{i=1}^{m} (\partial U/\partial Y_i)_{j \neq i} \, \mathrm{d}Y_i = \sum_{i=1}^{m} X_i \mathrm{d}Y_i . \tag{II.164}$$

На основании выражения (II.164), проведя преобразование Лежандра, получим общее уравнение для термодинамических потенциалов.

$$\mathrm{d}\psi_k = \mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{k} \mathrm{d}(X_i Y_i) = \sum_{i=1}^{m} X_i \mathrm{d}Y_i - \sum_{i=1}^{k} X_i \mathrm{d}Y_i - \sum_{i=1}^{k} Y_i \mathrm{d}X_i =$$

$$= -\sum_{i=1}^{k} Y_i \mathrm{d}X_i + \sum_{j=k+1}^{m} X_j \mathrm{d}Y_j , \tag{II.165}$$

или в интегральной форме

$$\psi_k = \psi_k (X_i, Y_j), \tag{II.166}$$

где $i = 1, 2, \ldots, k$; $j = k + 1, \ldots, m$.

Выразим теперь неравенство (II.163) через вторые производные термодинамического потенциала ψ_k. Для этого ΔY_s ($s = 1, 2, \ldots, k$) и ΔX_t ($t = k + 1, \ldots, m$) представим как функции X_i и Y_j в виде выражений:

$$\left.\begin{aligned} \Delta Y_s &= \sum_{i=1}^{k} (\partial Y_s/\partial X_i) \Delta X_i + \sum_{j=k+1}^{m} (\partial Y_s/\partial Y_j) \Delta Y_j ; \\ \Delta X_t &= \sum_{i=1}^{k} (\partial X_t/\partial X_i) \Delta X_i + \sum_{j=k+1}^{m} (\partial X_t/\partial Y_j) \Delta Y_j . \end{aligned}\right\} \tag{II.167}$$

На основе выражения (II.165) имеем

$$\left.\begin{aligned} \partial\psi_k/\partial X_i &= -Y_i ; \\ \partial\psi_k/\partial Y_j &= X_j . \end{aligned}\right\} \tag{II.168}$$

Отсюда

$$\partial Y_s/\partial X_i = -\partial^2 \psi_k/\partial X_s \partial X_i ; \tag{II.169}$$

$$\partial X_t/\partial Y_j = \partial^2 \psi_k/\partial Y_t \partial Y_j . \tag{II.170}$$

Из уравнения (II.165) вытекает следующее соотношение Максвелла

$$\partial^2\psi/\partial X_i\partial Y_j = -(\partial Y_s/\partial Y_j) = (\partial X_t/\partial X_i). \qquad \text{(II.171)}$$

Если подставить выражения (II.167) с учетом соотношений (II.169) (II.171) в неравенство (II.163), то

$$\sum_{i=1}^{k}\Delta Y_s\Delta X_i + \sum_{j=k+1}^{m}\Delta X_t\Delta Y_j = \sum_{i=1}^{k}\sum_{i=1}^{k}(\partial Y_s/\partial X_i)\Delta X_i\Delta X_l + \sum_{j=k+1}^{m}\sum_{l=k+1}^{m}\times$$

$$\times\,(\partial X_t/\partial Y_j)\Delta Y_j\Delta Y_l \equiv [\delta^2\psi_k(Y_j)]_{X_i} - [\delta^2\psi_k(X_i)]_{Y_j} > 0. \qquad \text{(II.172)}$$

В результате первоначальное выражение (II.163) распадается на две квадратичные формы, первая из которых зависит только от экстенсивных, а вторая – только от интенсивных параметров.

Неравенство (II.172) в общем случае выполняется только, когда первая квадратичная форма определенно положительная, а вторая – определенно отрицательная. Исключив вариации, которые изменяют лишь массу фазы (Y_m = const), условия устойчивости относительно бесконечно малых (непрерывных) изменений состояния в форме, пригодной для всех термодинамических потенциалов, можно записать следующим образом:

$$[\delta^2\psi_k(Y_{k+1},\ldots,Y_{m-1})]_{Y_m,\,X_i} > 0; \qquad \text{(II.173)}$$

$$[\delta^2\psi_k(X_1,\ldots,X_k)]_{Y_j} < 0. \qquad \text{(II.174)}$$

Условие (II.173) выполняется, если для всех главных миноров и элементов главной диагонали

$$|\,\partial^2\psi_k/\partial Y_j\partial Y_t\,| > 0. \qquad \text{(II.175)}$$

Условие (II.174) соблюдается, если для главных миноров нечетного порядка и элементов главной диагонали

$$|\,\partial^2\psi_k/\partial X_i\partial X_s\,| < 0; \qquad \text{(II.176)}$$

для главных миноров четного порядка и элементов главной диагонали

$$|\,\partial^2\psi_k/\partial X_i\partial X_s\,| > 0. \qquad \text{(II.177)}$$

Критерии в форме (II.173) и (II.174) впервые даны Шоттки [63].

При условии постоянства величин T, p и переходя к мольным долям, можем записать следующий критерий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, эквивалентный выражению (II.173):

$$|\,\delta^2 G(x_1,\ldots,x_{k-1})\,|_{p,\,T} > 0. \qquad \text{(II.178)}$$

или для всех главных миноров

$$\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=1}^{k-1}|\,\partial^2 G/\partial x_i\partial x_j\,| > 0,\ (i,j = 1,2,\ldots,k-1). \qquad \text{(II.179)}$$

Для бинарной системы выражение (II.179) сводится к условию:

$$(\partial^2 G_i/\partial x_i^2)_{p,\,T} > 0, \tag{II.180}$$

которое определяет устойчивость бинарной системы по отношению к разделительной диффузии.

С учетом выражения (II.42) критерий устойчивости (II.180) можно переписать в виде

$$(\partial\mu_2/\partial x_2)_{p,\,T} > 0 \text{ или } (\partial\mu_2/\partial x_1)_{p,\,T} < 0. \tag{II.181}$$

В общем случае критерий устойчивости требует, чтобы энергия Гиббса, отвечающая устойчивым относительно непрерывных изменений состоянием фазы, была выпуклой функцией в координатных осях концентраций.

Графически обычно вместо самих величин термодинамических потенциалов системы рассматривают соответствующие функции смешения, которые представляют собой разности типа

$$\psi^M = \psi - \sum_i x_i \varphi_i^0, \tag{II.182}$$

где второе слагаемое есть аддитивная сумма термодинамических потенциалов исходных веществ. В этом случае для устойчивых равновесий кривая $\psi^M = f(x)$ располагается в области отрицательных значений ψ^M и обращена выпуклостью вниз по оси составов, а в области неустойчивых состояний – выпуклостью вверх.

Приведем некоторые частные выражения, определяющие устойчивость однородных систем.

Используя в качестве термодинамического потенциала энергию Гиббса, согласно выражениям (II.174), (II.176) и (II.177) для устойчивой системы постоянного состава, можем записать следующие неравенства

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \dfrac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \\ \dfrac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} & \dfrac{\partial^2 G}{\partial p^2} \end{vmatrix} > 0 \tag{II.183}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} < 0; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} < 0; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\,\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)^2 > 0. \tag{II.184}$$

Выразим вторые производные в неравенстве (II.178) через экспериментально измеряемые свойства систем. На основании формул (I.114), (I.108), (I.112), а также (I.117) – (I.119) имеем

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\,n} = -\frac{c_p}{T}; \tag{II.185}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\,n} = -V\beta_T; \tag{II.186}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = V\alpha_p . \qquad \text{(II.187)}$$

После подстановки выражений (II.185) – (II.187) в (II.183) получим

$$\begin{vmatrix} -\frac{c_p}{T} & V\alpha_p \\ V\alpha_p & -V\beta_T \end{vmatrix} > 0 \qquad \text{(II.188)}$$

или

$$D_{\text{ну}} = V\beta_T c_p/T - (V\alpha_p)^2 > 0. \qquad \text{(II.189)}$$

Согласно В.К.Семенченко [64], определитель матрицы (II.188) квадратичной формы $\delta^2 G$ относительно интенсивных переменных T и p следует рассматривать как детерминант неустойчивости системы к внешним воздействиям ($D_{\text{ну}}$).

На основании соотношений (II.183) с учетом неравенств (II.184) запишем следующие более простые условия, характеризующие устойчивость системы:

$c_p > 0$ (условие термической устойчивости), (II.190)

$\beta_T > 0$ (условие механической устойчивости). (II.191)

Опираясь на детерминант (II.189) и принимая во внимание выражение (см. [22])

$$c_p = c_V - V\alpha_p^2 T/\beta_T \qquad \text{(II.192)}$$

и условия устойчивости (II.190) и (II.191), можно получить еще одно неравенство, характеризующее термическую устойчивость системы

$$c_V > 0. \qquad \text{(II.193)}$$

Кроме того, на основе формулы (II.192) можно заключить, что при $\alpha_p \neq 0$ для устойчивой фазы мольная теплоемкость при постоянном давлении должна быть больше, чем мольная теплоемкость при постоянном объеме. Соотношение $c_p/c_V > 1$ позволяет вывести еще одно важное неравенство.

Из определения [4, 22] коэффициентов изотермической β_T и адиабатической β_S сжимаемости имеем

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = (\partial V/\partial p)_S / (\partial V/\partial p)_T . \qquad \text{(II.194)}$$

Используя известное из теории уравнений в частных производных соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \qquad \text{(II.195)}$$

вместо отношения (II.190) можем записать следующее выражение

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = \frac{(\partial S/\partial p)_V}{(\partial S/\partial V)_p} \frac{(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V} = \frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_p} = \frac{c_V}{c_p} < 1, \qquad \text{(II.196)}$$

из которого вытекает, что для стабильной фазы изотермическая сжимаемость всегда больше адиабатической, если $\alpha_p \neq 0$.

Величина, обратная значению детерминанта неустойчивости (II.189), определяет детерминант устойчивости [64] системы

$$D_y = D_{ну}^{-1}. \qquad \text{(II.197)}$$

По определению положительной величины $0 \leqslant D_y \leqslant \infty$. Наиболее важные элементы [65] определителей устойчивости систем, которые легко поддаются экспериментальной проверке, адиабатные коэффициенты устойчивости

$$T/c_V, \quad -T/\beta_S V, \quad 1/\chi_{V,S}, \quad 1/\epsilon_{V,S}, \ldots \qquad \text{(II.198)}$$

изодинамические коэффициенты устойчивости

$$T/c_p, \quad -1/\beta_T V, \quad 1/\chi_{p,T}, \quad 1/\epsilon_{p,T}, \ldots, \qquad \text{(II.199)}$$

где χ и ϵ – магнитная и диэлектрическая проницаемости.

Чем меньше D_y и коэффициенты устойчивости, тем интенсивнее изменяются свойства системы, оцениваемые по изменению ее координат, в зависимости от воздействия внешних сил. Следовательно, абсолютное значение D_y и его коэффициентов позволяет сделать суждения о термодинамической устойчивости системы.

По мере уменьшения устойчивости системы D_y и его элементы становятся все меньше по абсолютной величине. На границе устойчивости детерминант устойчивости обращается в нуль, а величины, определяющие его элементы, достигают предельных значений.

На границе устойчивости соблюдаются условия:

$$(\partial p/\partial V)_{T,n} = 0, \qquad \text{(II.200)}$$

$$(\partial T/\partial S)_{p,n} = 0, \qquad \text{(II.201)}$$

$$(\partial \mu_i/\partial n_i)_{p,T,n_{i\neq j}} = 0. \qquad \text{(II.202)}$$

Кривая, определяемая уравнениями (II.200) – (II.202) описывает границу, разделяющую на диаграмме состояний области неустойчивых (лабильных) и метастабильных состояний, и называется спинодалью. Как уже отмечалось ранее, граница между метастабильными и стабильны-

ми состояниями задается условиями равновесия сосуществующих фаз и называется бинодалью. В критической точке, где кривые бинодали и спинодали сливаются, выполняются следующие равенства [45, 64]

$$S^{\alpha} = S^{\beta}, \quad V^{\alpha} = V^{\beta}, \tag{II.203}$$

$$D_{y} = 0, \tag{II.204}$$

$$(\partial p/\partial V)_{T,\,n} = 0, \quad (\partial^2 p/\partial V^2)_{T,\,n} = 0, \quad (\partial^3 p/\partial V^3)_{T,\,n} < 0, \tag{II.205}$$

$$(\partial T/\partial S)_{T,\,n} = 0, \quad (\partial^2 T/\partial S^2)_{T,\,n} = 0, \quad (\partial^3 T/\partial S^2)_{p,\,n} > 0, \tag{II.206}$$

$$(\partial \mu_i/\partial n_i)_{T,\,p,\,n_{i\neq j}} = 0, \quad (\partial^2 \mu_i/\partial n_i^2)_{T,\,p,\,n_{i\neq j}} = 0,$$

$$(\partial^3 \mu_i/\partial n_i^3)_{T,\,p,\,n_{i\neq j}} > 0, \tag{II.207}$$

которые свидетельствуют о том, что в критическом состоянии система обладает свойствами как двухфазной, так и однофазной системы [45].

Нижний предел устойчивости, отвечающий критическому состоянию ($D_y = 0$), был рассмотрен Гиббсом. Следствия, вытекающие из наличия верхнего предела ($D_y = \infty$) изучены в работах В.К.Семенченко [64].

В 1947 г. В.К.Семенченко развил теорию фазовых переходов как процессов, определяемых изменением термодинамической устойчивости (макроскопического проявления развивающихся в системе флуктуаций). Эта точка зрения оказалась весьма плодотворной и нашла отражение в многочисленных работах В.К.Семенченко и его школы [64–67].

Анализ экспериментальных данных на основе представлений о термодинамической устойчивости системы показал, что в жидких и газообразных веществах могут иметь место непрерывные фазовые переходы [64]. Эти фазовые переходы происходят в некотором интервале температур, давлений и других термодинамических сил и сопровождаются прохождением системы через область пониженной термодинамической устойчивости. При пересечении границ области пониженной устойчивости коэффициенты устойчивости проходят через экстремум. (Граница пониженной устойчивости определяется выражением $(\partial^2 X_i/\partial Y_i^2)_{X_j} = 0$ и называется квазиспинодалью.)

На основании представлений статистической термодинамики [68, 69, 284] коэффициенты устойчивости обратно пропорциональны флуктуациям различных физических величин.

В точках квазиспинодали развиваются крупномасштабные флуктуации, в результате чего система превращается в квазигетерогенную смесь флуктуационных зародышей обеих граничных фаз, или иначе, переходит в мезофазное состояние, не теряя своей макроскопической однородности [45]. Учитывая, что точка минимума устойчивости является поворотной в изменении свойств фаз, ее можно условно считать закритическим фазовым переходом, до некоторой степени аналогичным фазовым переходам второго рода. При этом отсутствуют скачки энтропии, объема и дру-

тих термодинамических координат, но наблюдается их резко выраженное изменение. Коэффициенты устойчивости меняются аналогичным путем, и в этом можно усмотреть отличие закритических фазовых переходов от фазовых переходов второго рода [70].

Вопрос о возможности аналогичных переходов между кристаллом и жидкостью пока еще не решен, хотя имеющиеся экспериментальные данные указывают, что такой переход может быть при изменении температуры и давления [64].

С точки зрения термодинамической устойчивости системы представляет большой интерес анализ явления "послеплавления" [71, 72], которое наиболее ярко проявляется у большой группы веществ, плавящихся по типу полупроводник – металл [17].

Суть явления "послеплавления" заключается в том, что при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое частично сохраняются микрогруппировки атомов (кластеры), наследующие структуру и, что особенно важно, – тип межатомной связи исходного кристалла. Дальнейший нагрев приводит к разрушению этих микрогруппировок и переходу расплава в истинно гомогенное состояние [61]. Системы в области послеплавления в определенной степени можно охарактеризовать как системы, находящиеся в мезофазном состоянии.

Явление послеплавления было экспериментально подтверждено многочисленными исследованиями вязкости, плотности, эффекта Холла, скорости распространения ультразвука и других свойств [71–73], а также нашло прямое подтверждение на основе дифракционных исследований структуры полупроводниковых расплавов вблизи точки плавления [74]. В качестве примера рассмотрим поведение изодинамических коэффициентов устойчивости T/c_p, $1/(\beta_T V)$ и детерминанта термодинамической устойчивости в расплаве антимонида индия. Температурная зависимость указанных характеристик представлена на рис. 6. При построении графика были использованы результаты наших экспериментальных иссле-

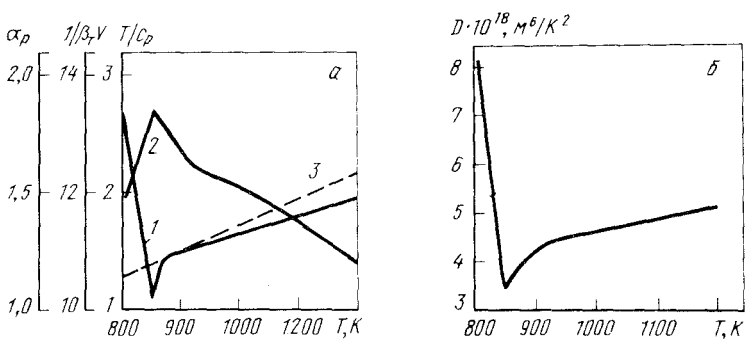


Рис. 6. Температурная зависимость изодинамических коэффициентов устойчивости (*а*) и детерминанта устойчивости D в расплаве антимонида индия (*б*):
1 – $T/c_p \cdot 10^{-1}$ Дж$^{-1}$ · К^2 · моль; *2* – $(1/\beta_T V) \cdot 10^{-18}$ Дж/м^2; *3* – $\alpha_p \cdot 10^4$, К$^{-1}$

дований плотности и скорости ультразвука и данные работы [75] по теплоемкости расплава антимонида индия.

Видно, что переход от двухструктурной жидкости (атомарная матрица плюс кластерные образования) к атомному (или молекулярному) расплаву осуществляется через область пониженной термодинамической устойчивости системы, которая определяется главным образом термической неустойчивостью (минимум на графике $T/c_p \sim f(T)$). Последняя превалирует над некоторым повышением механической устойчивости. Наличие максимума коэффициента механической устойчивости расплава InSb после некоторого его перегрева коррелирует с соответствующим максимумом изменения координационного числа при нагреве [74]. Идентичные аномалии свойств у ряда полупроводниковых веществ, связанные с явлениями послеплавления, можно трактовать подобно приведенному выше на основе теории термодинамической устойчивости. К сожалению, отсутствие данных подробного исследования температурной зависимости теплоемкости вблизи точки плавления пока не дает возможности это сделать.

Общие формулировки условий устойчивости однородных систем относительно непрерывных изменений состояния позволяют получить ограничения на интегральные и парциальные мольные величины термодинамических потенциалов гомогенных систем [32, 65, 76]. Однако эти ограничения носят весьма общий характер и служат качественными ориентирами, позволяющими судить о степени надежности экспериментальных данных [77, 78] и корректности получаемых решений при проведении количественных расчетов [79].

Критерии устойчивости гетерогенных систем относительно непрерывных изменений состояния. Гетерогенная система в целом будет находиться в состоянии устойчивого равновесия, если критерии устойчивости относительно непрерывных изменений состояния соблюдаются для каждой из составляющих фаз. Покажем это на примере однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз α и β, имеющих макроскопические размеры. Для устойчивости всей системы в целом необходимым условием является устойчивость отдельных фаз. Следовательно, согласно достаточному критерию устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния, должны выполняться неравенства:

$$\left.\begin{aligned} &\partial^2 U^\alpha/\partial S^{\alpha 2} > 0; \quad \partial^2 U^\beta/\partial S^{\beta 2} > 0; \\ &\partial^2 U^\alpha/\partial V^{(\alpha)\,2} > 0; \quad \partial^2 U^\beta/\partial V^{(\beta)\,2} > 0; \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.208)}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial S^{(\alpha)\,2}} \frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial V^{(\alpha)\,2}} - \left(\frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial S^\alpha \partial V^\alpha}\right)^2 > 0; \\ &\frac{\partial^2 U^\beta}{\partial S^{(\beta)\,2}} \frac{\partial^2 U^\beta}{\partial V^{(\beta)\,2}} - \left(\frac{\partial^2 U^\beta}{\partial S^\beta \partial V^\beta}\right)^2 > 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.209)}$$

Предположим, что при бесконечно малом изменении состояния системы число молей фаз n^α и n^β остается неизменным, т.е.

$$n^j = \text{const}\,(j = \alpha, \beta)\,. \qquad \text{(II.210)}$$

Рассмотрим возможные возмущения ΔU при соблюдении дополнительных условий типа (II.82):

$$\left.\begin{aligned} \Phi_s &= n^\alpha s^\alpha + n^\beta s^\beta - S_0^g = 0; \\ \Phi_v &= n^\alpha v^\alpha + n^\beta v^\beta - V_0^g = 0; \\ \Phi_n &= n^\alpha + n^\beta - n_0^g = 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.211)}$$

Здесь s и v – молярные энтропия и объем, определяемые по уравнениям: $s = S/n$; $v = V/n$; верхний индекс "g" относится к двухфазной системе в целом.

На основании уравнений (II.211) с учетом условия (II.210) найдем

$$\left.\begin{aligned} n^\alpha \delta s^\alpha + n^\beta \delta s^\beta &= 0; \\ n^\alpha \delta v^\alpha + n^\beta \delta v^\beta &= 0; \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.212)}$$

Условие устойчивости данной системы относительно непрерывных изменений состояния запишем в следующем виде:

$$\delta^2 U = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^{(\alpha)2}}(\delta S^\alpha)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S^\alpha \partial V^\alpha}\delta S^\alpha \delta V^\alpha + \frac{\partial^2 U}{\partial V^{(\alpha)2}}(\delta V^\alpha)^2\right] >$$

$$> 0. \qquad \text{(II.213)}$$

Используя равенство $U = n^\alpha u^\alpha + n^\beta u^\beta$ и соотношения (II.212), перепишем неравенство (II.213) в виде:

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} n^{\alpha 2}\left[\left(\frac{1}{n^\alpha}\frac{\partial^2 u^\alpha}{\partial S^{\alpha 2}} + \frac{1}{n^\beta}\frac{\partial^2 u^\beta}{\partial S^{\beta 2}}\right)(\delta S^\alpha)^2 + 2\left(\frac{1}{n^\alpha}\frac{\partial^2 u^\alpha}{\partial S^\alpha \partial V^\alpha} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{n^\beta}\frac{\partial^2 u^\beta}{\partial S^\beta \partial V^\beta}\right)\delta S^\alpha \delta V^\alpha + \left(\frac{1}{n^\alpha}\frac{\partial^2 u^\alpha}{\partial V^{\alpha 2}} + \frac{1}{n^\beta}\frac{\partial^2 u^\beta}{\partial V^{\beta 2}}\right)(\delta V^\alpha)^2\right] > 0. \qquad \text{(II.214)}$$

Так как условие (II.214) должно быть справедливым для любых значений n^α и n^β, то, подставив $n^\alpha = n^\beta = 1$, получим критерии устойчивости в явном виде:

$$\partial^2 U^\alpha / \partial S^{\alpha 2} + \partial^2 U^\beta / \partial S^{\beta 2} > 0; \qquad \text{(II.215)}$$

$$\partial^2 U^\alpha / \partial V^{\alpha 2} + \partial^2 U^\beta / \partial V^{\beta 2} > 0; \qquad \text{(II.216)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial S^{\alpha 2}} + \frac{\partial^2 U^\beta}{\partial S^{\beta 2}}\right)\left(\frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial V^{\alpha 2}} + \frac{\partial^2 U^\beta}{\partial V^{\beta 2}}\right) - \left(\frac{\partial^2 U^\alpha}{\partial S^\alpha \partial V^\alpha} + \frac{\partial^2 U^\beta}{\partial S^\beta \partial V^\beta}\right)^2 > 0. \qquad \text{(II.217)}$$

Очевидно, что из неравенств (II.208) следуют неравенства (II.215) и (II.216), а из неравенств (II.208) и (II.209) вытекает также и неравенство (II.217).

Для теории гетерогенных систем существенный интерес представляет связь между изменениями сопряженных интенсивных и экстенсивных параметров, отнесенных не к отдельным фазам, а ко всей гетерогенной системе в целом. Эта связь, как показано А.В.Сторонкиным, определяется необходимым условием устойчивости гетерогенных систем [32]:

$$\mathrm{d}T\mathrm{d}S^g - \mathrm{d}p\,\mathrm{d}V^g + \mathrm{d}\mu_1\,\mathrm{d}n_1^g + \ldots + \mathrm{d}\mu_k\,\mathrm{d}n_k^g > 0, \qquad \text{(II.218)}$$

где интенсивные параметры $(T,\ p,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_k)$, относятся из-за условия равновесия фаз и к отдельным фазам, и к гетерогенной системе в целом, а экстенсивные параметры $(S^g,\ Vg,\ n_1^g,\ \ldots,\ n_k^g)$ лишь к гетерогенной системе в целом.

Согласно условию (II.218), для сопряженных термодинамических параметров (кроме давления и объема) справедливо

$$(\partial X_i/\partial Y_i^g)_a > 0, \qquad \text{(II.219)}$$

где Y_i^g – экстенсивное свойство гетерогенной системы.

Для давления и объема справедливо следующее неравенство:

$$(\partial p/\partial V^g)_a < 0. \qquad \text{(II.220)}$$

Из выражений (II.219) и (II.220) следует, что сопряженные интенсивные и экстенсивные параметры гетерогенной системы всегда изменяются симбатно, за исключением давления и объема, изменяющихся в противоположных направлениях. Может представиться случай, когда неравенства (II.218) – (II.220) будут выполнены, а состояние гетерогенной системы будет неустойчиво, если при этом какие-либо из фаз не удовлетворяют выражениям (II.208), (II.209). Поэтому условия (II.218)–(II.220) являются необходимыми, но не достаточными критериями устойчивости гетерогенных систем относительно непрерывных изменений состояния. Они соблюдаются обязательно, если гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия, а протекающие в ней процессы сопровождаются изменением состояния фаз.

Частным, но важным случаем условия (II.219) является неравенство

$$(\partial\mu_i/\partial n_i^g)_{T,\ p,\ n_1^g,\ \ldots,\ n_{i-1}^g,\ n_{i+1}^g,\ \ldots,\ n_k^g} > 0. \qquad \text{(II.221)}$$

Неравенство (II.221) справедливо для гетерогенных систем, у которых число компонентов больше числа фаз $(k > r)$.

При переходе к молярным долям неравенство (II.221) можно представить в виде

$$(\partial\mu_i/\partial x_i^g)_{T,\ p,\ x_1^g/x_k^g,\ \ldots,\ x_{i-1}^g/x_k^g,\ x_{i+1}^g/x_k^g,\ \ldots,\ x_{k-1}^g/x_k^g} > 0. \qquad \text{(II.222)}$$

Согласно выражению (II.222) химический потенциал и общая молярная доля данного компонента гетерогенной системы изменяются симбатно при условии постоянства температуры, давления и отношения общих молярных долей остальных компонентов. Условие постоянства отношений молярных долей менее жестко ограничивает варьирование состава, чем условие постоянства числа молей компонентов. Поэтому неравенство (II.222), аналогичное по физическому смыслу неравенству (II.221), имеет более общий характер. Очевидно, если выполняется неравенство (II.221), то, как следствие, соблюдается и неравенство (II.222).

Частные примеры использования гиббсовских критериев устойчивости при решении конкретных задач можно найти во многих работах (например [80, 81].

6. Представления о термодинамической устойчивости неравновесных систем

Существует и иной подход к анализу термодинамической устойчивости, получивший развитие в трудах Пригожина [4, 82–84, 282] и его школы.

Согласно работе [4] метод Гиббса, основанный на изучении поведения термодинамических потенциалов U, H, F или G, в приложении к проблеме термодинамической устойчивости в недостаточной мере гибок, поскольку при этом требуется учет конкретных условий, при которых изменяется состояние системы. Эти условия отвечают постоянству значений одного из следующих четырех наборов естественных переменных: S, V, n_i; S, p, n_i; T, V, n_i и T, p, n_i для перечисленных выше термодинамических потенциалов соответственно.

Кратко остановимся на подходе И.Пригожина [4] к анализу устойчивости макроскопических изолированных равновесных систем.

В наиболее общей форме условие устойчивости выглядит таким образом:

$$Q'_{pp'} < 0, \tag{II.223}$$

где $Q'_{pp'}$ – некомпенсированная теплота при переходе системы из равновесного состояния p в состояние p'.

Некомпенсированная теплота $Q'_{pp'}$ появляется в результате протекания необратимых процессов внутри самой системы и ее физический смысл раскрывается через понятие производства энтропии. По определению возникающая в системе энтропия $\mathrm{d}_i S$, обусловленная возмущением системы, равна

$$\mathrm{d}_i S = Q'_{pp'}/T, \tag{II.224}$$

где $\mathrm{d}_i S$ можно представить в виде ряда

$$\mathrm{d}_i S = \delta S + {}^1/_2 \delta^2 S + \ldots . \tag{II.225}$$

Состояние равновесия изолированной системы определяется максимумом энтропии, поэтому вариация первого порядка δS в выражении (II.225) обращается в нуль. Следовательно, термодинамическая устойчивость системы определяется знаком вариации второго порядка $\delta^2 S$, которая, согласно [82], может быть определена из выражения

$$T\delta^2 S = -[\frac{c_p}{T}(\delta T)^2 + \frac{p}{\beta_T}(\delta V)^2_{\{x_j\}} + \sum_i \sum_j \mu_{ij}\delta n_i \delta n_j] < 0. \qquad \text{(II.226)}$$

Из выражения (II.226) вытекают частные критерии устойчивости, а именно, термический, механический и по отношению к разделительной диффузии.

Отметим, что использование неравенства (II.223) позволяет, помимо перечисленных критериев устойчивости, установить и другие частные критерии. Так, из неравенства (II.223) следует, что система будет устойчива по отношению к адиабатическим изменениям состояния при постоянном давлении [4], если соблюдается условие

$$\frac{1}{2}\sum_i \sum_j \mu_{ij} n_i n_j \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j}\right)^2 - \frac{\Delta H^2_{p,T}}{T c_{p,\{x\}}} < 0, \qquad \text{(II.227)}$$

где

$$\mu_{ij} = (\partial \mu_i / \partial n_j)_{p,\, T,\, n_{i \neq j}},$$

$\Delta H_{p,T}$ – тепловой эффект реакции при постоянных температуре и давлении, c_p, $\{x\}$ – теплоемкость системы заданного состава при постоянном давлении.

Согласно работам [83, 84, 282] производная $\delta^2 S$ по времени связана с производством энтропии P_S следующим соотношением

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\delta^2 S = \sum_l J_l X_l = P_S \geqslant 0, \qquad \text{(II.228)}$$

$$P_S \equiv d_i S/dt \geqslant 0, \qquad \text{(II.229)}$$

где J_l – скорости различных необратимых процессов: химических реакций, тепловых потоков, диффузии и т.д., протекающих в системе; X_l – соответствующая обобщенная сила: сродство, градиенты температур, химических потенциалов и т.д.

Для исследования устойчивости сильно неравновесных систем И.Пригожин использовал аппарат функций Ляпунова*. Пригожин обратил внимание [83] на тесную связь между теоремами Ляпунова и фундаментальными положениями равновесной термодинамики. По-существу функция Ляпунова, если только ее удается построить в окрестности стандартного состояния, играет роль термодинамического потенциала, экстремальные свойства которого определяют устойчивость этого состояния. В соответствии с приведенными формулировками, из неравенств (II.227) и (II.228) следует, что $\delta^2 S$ обладает свойствами функции Ляпунова. Учитывая, что в неравенстве (II.228) стандартное состояние соответствует равновесному и что знак производной от функции $\delta^2 S$ по времени противоположен знаку этой функции, можно сделать заключение, что термодинамическое равновесие является стоком (аттрактором) для неравновесных состояний.

Для систем далеких от равновесия неравенство (II.226), согласно [84], остается в силе, однако производная от $\delta^2 S$ по времени оказывается связанной не с полным возникновением энтропии P, а с избыточным, обусловленным степенью отклонения от стационарного состояния. Как показали Г. Гленсдорф и И. Пригожин [82], в этом случае

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\delta^2 S = \Sigma \delta J_l \delta X_l \ \ldots \ . \qquad \text{(II.230)}$$

Величина, стоящая в правой части соотношения (II.230), связана с избытком возникновения энтропии, обусловленным отклонениями сил и потоков от случая, отвечающего стационарному состоянию. Для сильно неравновесных систем правая часть соотношения (II.230) не имеет строго определенного знака.

При всех значениях $t \geqslant t_0$, где t_0 – начало возмущения, возможны три случая:

1) $\Sigma \delta J_l \delta X_l > 0$ для асимптотически устойчивого стандартного состояния;

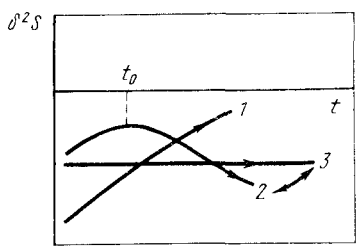
2) $\Sigma \delta J_l \delta X_l < 0$ для неустойчивого стандартного состояния;

3) $\Sigma \delta J_l \delta X_l = 0$ для нейтрального устойчивого состояния.

Приведенные выше условия термодинамической устойчивости сильно неравновесных систем в существенной мере определяются характером

---

* Метод Ляпунова заключается в нахождении функции $L\,(t/x_\sigma)$, которая обращается в нуль в начале координат, непрерывной и однозначной в некоторой окрестности нулевого решения при всяком $t \geqslant t_0$ и удовлетворяет вместе со своей производной по времени определенным условиям, устанавливающим достаточные признаки устойчивости или неустойчивости систем. По Ляпунову, равновесная система является асимптотически устойчивой по отношению к слабым возмущениям ее, если производная dL/dt функции L по времени имеет знак, противоположный функции L.



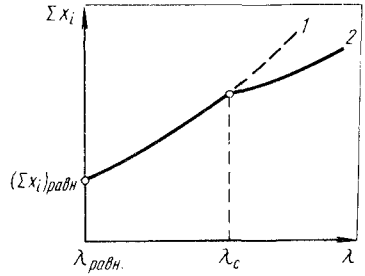


Рис. 7. Иллюстрация условия термодинамической устойчивости сильно неравновесных систем по И. Пригожину [83]

Рис. 8. Качественное изменение концентраций промежуточных продуктов реакции от биферкационного параметра λ по И. Пригожину [83]

химической кинетики процессов. Графически эти три случая могут быть проиллюстрированы так, как показано на рис. 7.

Характер изменения устойчивости системы по мере удаления ее от состояния равновесия можно рассмотреть, анализируя зависимость концентрации промежуточных продуктов реакции от некоего управляющего (бифуркационного) параметра λ, вызывающего систематическое отклонение от равновесия (сродство полной реакции, градиент концентрации и т.д.).

Очевидно, что для промежуточных концентраций существует много решений, поскольку уравнения, описывающие химические процессы, как правило, нелинейные. Качественное изменение концентраций показано на рис. 8. Ветвь *1* на графике $x \sim f(\lambda)$ соответствует термодинамическому равновесию. Все стационарные состояния, близкие к состоянию равновесия, оказываются асимптотически устойчивыми в соответствии с теоремой о минимуме производства энтропии и укладываются на сплошную часть кривой *1* (рис. 8). Кривая *1*, называемая термодинамической ветвью, простирается в конечной окрестности равновесного состояния и может быть проэкстраполирована до значений λ, соответствующих значительному удалению системы от равновесного состояния. Однако после достижения некоторого критического значения бифуркационного параметра (λ_c) термодинамическая ветвь может стать неустойчивой (пунктирный участок на кривой *1*, рис. 8) и тогда любое бесконечно малое возмущение может увести систему с термодинамической ветви и перевести ее в новый устойчивый режим (кривая *2* на рис. 8). Этот режим может определяться процессом упорядочения. Описанное изменение в точке $\lambda = \lambda_c$ называется бифуркацией, в результате которой возникла новая ветвь решений.

7. Термодинамическая устойчивость бинарной системы и ее структурное толкование

Принципиальная возможность анализа термодинамической устойчивости многокомпонентных систем относительно непрерывных изменений состояния была показана Гиббсом [1]. В дальнейшем использование критерия устойчивости Гиббса обычно осуществлялось на основе анализа частных критериев путем закрепления $k - 1$ параметров, из которых хотя бы один должен быть экстенсивным. В соответствии с фундаментальным уравнением Гиббса, при закреплении $k - 1$ интенсивных параметров состояние системы автоматически станет фиксированным и все возможные изменения будут сводиться к изменениям массы системы. В.К.Семенченко проанализировал одновременное изменение термического и механического критериев устойчивости и записал детерминант устойчивости в терминах экспериментально измеряемых свойств теплоемкости, изотермической сжимаемости, коэффициента термического расширения и т.п.

Пригожин и Дефэй [4] рассматривали критерии механической и химической (по отношению к диффузии) устойчивости бинарной системы в терминах вторых частных производных энергии Гельмгольца.

Покажем возможность построения детерминанта устойчивости относительно непрерывных изменений состояния бинарной системы при постоянной температуре.

Для удобства выберем в качестве характеристической функции энергию Гельмгольца F. При переменных V и x_2 матрицу устойчивости системы относительно бесконечно малых (флуктуационных) изменений состояния запишем в виде

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, x_2} & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T, V} \end{vmatrix} \qquad \text{(II.231)}$$

и ее детерминант определим из выражения

$$D_y = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, x_2} \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T, V} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, x_2} \right]. \qquad \text{(II.232)}$$

Перейдем в выражении (II.232) от переменных V и x_2 к переменным p и x_2. Получим равенство [4]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T, V} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, x_2}. \qquad \text{(II.233)}$$

Принимая во внимание (II.233) и учитывая, что

$$(\partial^2 F/\partial V^2)_{T,x_2} \qquad (\partial p/\partial V)_{T,x_2}, \tag{II.234}$$

перепишем детерминант (II.232) в виде

$$D_y = -(\partial p/\partial V)_{T,x_2}(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{T,x_2}. \tag{II.235}$$

Из условий механической и химической устойчивости системы [см. второе неравенство из (II.156) и (II.180)] непосредственно вытекает, что для стабильных состояний равновесия бинарных систем детерминант устойчивости (II.235) имеет положительный знак, т.е. выполняется условие

$$D_y > 0, \tag{II.236}$$

причем, чем больше абсолютное значение D_y, тем меньше реагирует система на внешние воздействия.

Отметим, что для одновременного выполнения условий механической и химической устойчивости бинарной системы [4] необходимо, чтобы

$$(\partial^2 F/\partial x_2^2)_{T,V} > 0. \tag{II.237}$$

На границе устойчивости детерминант D_y обращается в нуль. В соответствии с формулой (II.235) это возможно, если нарушается условие либо механической устойчивости системы, либо устойчивости по отношению к диффузии.

В работе [4] показано, что если нарушается условие механической устойчивости, то это означает, что заведомо нарушена химическая устойчивость, так как согласно (II.233), отрицательный второй член в правой части этого выражения всегда превалирует над первым при стремлении производной $(\partial^2 F/\partial V^2)_{T,x_2}$ к нулю. Другими словами, условие механической устойчивости практически не влияет на границы устойчивости бинарного раствора.

Таким образом, граничная поверхность, отделяющая устойчивые состояния равновесия от неустойчивых, в пространстве $G - p - x_2$ определяется уравнением

$$D_y = -(\partial p/\partial V)_{T,x_2}(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{T,p} = 0, \tag{II.238}$$

где в общем случае

$$-(\partial p/\partial V)_{T,x_2} > 0. \tag{II.239}$$

Покажем далее возможность выражения детерминанта устойчивости (II.235) через реально измеряемые на опыте физико-химические характеристики растворов и рассмотрим возможность структурного истолкования изменений устойчивости бинарной системы.

Принимая во внимание выражения (II.42), (II.59) и формулу для изотермической сжимаемости (I.119), нетрудно убедиться, что

$$D_y = \frac{RT}{\beta_T v} \frac{1}{(1-x_i)} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i}\right)_{T,p} . \qquad (II.240)$$

Подставив в равенство (II.240) вместо β_T ее выражение через экспериментально измеряемые физико-химические свойства раствора вида

$$\beta_T = v[\,1/v_S^2 M + \alpha_p^2 T/c_{p,x}\,], \qquad (II.241)$$

где v_S – скорость распространения ультразвука; M – молекулярная масса раствора, определяемая из выражения

$$M = (M_2^0 - M_1^0)x_2 + M_1^0 , \qquad (II.242)$$

получим следующую формулу для расчета детерминанта устойчивости D_y:

$$D_y = \left[\frac{RT}{1-x_i}\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i}\right)_{T,p}\right]\left[\left(\frac{v}{v_S}\right)^2 \frac{1}{M} + (\alpha_p v)^2 \frac{T}{c_{p,x}}\right]^{-1} . \qquad (II.243)$$

Выражение, стоящее в первой квадратной скобке, определяет химическую устойчивость системы, а во второй – механическую.

Отсюда следует, что тенденция к заметному увеличению химической устойчивости бинарной системы обнаруживается в тех областях составов, где имеется резкая зависимость активностей компонентов от концентрации раствора.

Что касается механической устойчивости, то, как следует из выражения (II.243), ее зависимость от состава определяется влиянием многих факторов: в частности, поведением изодинамического коэффициента T/c_p, характеризующего термическую устойчивость, величиной произведения $\alpha_p V$ и отношения V/v_s. Какой из этих факторов превалирует, априорно сказать нельзя. Отметим, что знак коэффициента термического расширения α_p не определяет механическую устойчивость системы, поскольку он входит в выражение (II.243) в квадрате.

Теперь перейдем к структурному истолкованию термодинамической устойчивости бинарной системы. Для этого, используя известные из статистической термодинамики и теории флуктуаций взаимосвязи, представим критерии и детерминант термодинамической устойчивости бинарной системы в терминах флуктуационных структурных факторов.

В работе А.Бхатии и Д.Торнтона [85] получены соотношения, связывающие термодинамические свойства системы со структурными факторами в длинноволновом пределе $S_{xx}(0)$, $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$, которые отвечают корреляциям типа концентрация – концентрация, плотность – плотность и плотность – концентрация соответственно. По физическому смыслу перечисленные структурные факторы являются флуктуационными, поскольку они связаны с среднеквадратичными флуктуациями концентрации и плотности выражениями:

$$\left.\begin{aligned} S_{xx}(0) &= <(\Delta x)^2>N; \\ S_{NN}(0) &= <(\Delta N)^2>/N; \\ S_{Nx}(0) &= <\Delta x \Delta N>; \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.244)}$$

где $<\Delta x^2>$ – среднеквадратичная флуктуация концентрации, выраженной через мольную долю, $<\Delta N^2>$ – среднеквадратичная флуктуация числа молей частиц в заданном объеме раствора, $<\Delta x \Delta N>$ – корреляция между указанными выше флуктуациями.

Согласно работе [85], соотношения, определяющие флуктуационные структурные факторы бинарной системы через термодинамические свойства раствора, выглядят следующим образом:

$$S_{xx}(0) = RT/(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}; \qquad \text{(II.245)}$$

$$S_{NN}(0) = RT\beta_T/v + \delta^2 S_{xx}(0); \qquad \text{(II.246)}$$

$$S_{Nx}(0) = -\delta_V S_{xx}(0), \qquad \text{(II.247)}$$

где δ_V – концентрационный коэффициент изменения объема, который рассчитывается из выражения

$$\delta_V = (\partial v/\partial x_2)_{p,\,T}. \qquad \text{(II.248)}$$

Опираясь на определение β_T и принимая во внимание соотношения (II.245) и (II.248), представим взаимосвязь флуктуационных структурных факторов $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ с производными, характеризующими устойчивость бинарной системы относительно бесконечно малых (флуктуационных) изменений состояния, в следующем виде

$$S_{NN}(0) = -\frac{RT}{v^2}\,\frac{1}{(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2}} + \frac{(\partial v/\partial x_2)^2_{T,\,p}}{v^2\,(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,\,p}}; \qquad \text{(II.249)}$$

$$S_{Nx}(0) = \frac{RT}{v}\,\frac{(\partial v/\partial x_2)_{T,\,p}}{(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,\,p}}. \qquad \text{(II.250)}$$

Оперируя понятием детерминанта устойчивости системы относительно бесконечно малых изменений состояния, установим, какой из рассматриваемых флуктуационных структурных факторов является главным в определении границы, отделяющей устойчивые состояния равновесия от неустойчивых, и проанализируем концентрационную зависимость $S_{xx}(0)$, $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ с точки зрения теории термодинамической устойчивости равновесных состояний системы.

Используя известную из теории уравнений в частных производных взаимосвязь, представим производную $(\partial v/\partial x_2)_{p,\,T}$ в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = -\frac{(\partial p/\partial x_2)_{v,\,T}}{(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2}}. \qquad \text{(II.251)}$$

С учетом этого соотношения выражения (II.249) и (II.250) примут вид:

$$S_{NN}(0) = \frac{1}{v^2}\left[-\frac{RT}{(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2}} - \frac{(\partial p/\partial x_2)_{v,\,T}}{(\partial p/\partial v)^2_{T,\,x_2}(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}}\right]; \qquad \text{(II.252)}$$

$$S_{Nx}(0) = -\frac{RT}{v}\,\frac{(\partial p/\partial x_2)_{v,\,T}}{(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2}} \qquad \text{(II.253)}$$

Таким образом, из выражений (II.245), (II.252) и (II.253) вытекает, что флуктуационные структурные факторы $S_{xx}(0)$, $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ непосредственно характеризуют механическую устойчивость бинарной системы и ее устойчивость по отношению к диффузии.

При этом фактор $S_{xx}(0)$ напрямую связан с критерием химической (по отношению к разделительной диффузии) устойчивости; а факторы $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ взаимосвязаны с критериями химической и механической устойчивости бинарной системы, что определяется их физической сущностью.

Опираясь на полученные соотношения, запишем выражения для критериев химической и механической устойчивости в терминах флуктуационных структурных факторов. Из уравнения (II.245) для устойчивых по отношению к разделительной диффузии состояний непосредственно будем иметь:

$$(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T} = RT/S_{xx}(0) > 0 \quad \text{или} \quad S_{xx}(0) > 0. \qquad \text{(II.254)}$$

Далее, решая совместно уравнения (II.252) и (II.253) для механически устойчивых состояний, получим:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\,x_2} = \frac{RT}{v^2}\,\frac{S_{xx}(0)}{S_{xx}(0)S_{NN}(0) - S_{Nx}^2(0)} > 0 \qquad \text{(II.255)}$$

или при учете соотношения (II.248)

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\,x_2} = \frac{RT}{v^2}\,\frac{1}{S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0)} > 0 \qquad \text{(II.256)}$$

или

$$S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0) > 0; \quad S_{NN}(0) > \delta_V^2 S_{xx}(0). \qquad \text{(II.257)}$$

При совместном решении уравнений (II.252) и (II.253) получается также следующее полезное соотношение для производной $(\partial p/\partial x_2)_{v,\,T}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)_{v,\,T} = \frac{RT}{v}\,\frac{S_{Nx}(0)}{S_{xx}(0)S_{NN}(0) - S_{Nx}^2(0)} \qquad \text{(II.258)}$$

или при учете (II.248)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)_{v,\,T} = -\frac{\delta_V}{S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0)}\,. \qquad \text{(II.259)}$$

Согласно уравнению (II.254), оказывается, что по мере приближения к границе химической устойчивости $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T} \to 0$ структурный фактор $S_{xx}(0)$ должен резко возрастать $S_{xx}(0) \to \infty$. В то же время для наиболее химически устойчивых состояний $(\partial^2 g/\partial x_2^2) \to \max$ и соответственно величина структурного фактора $S_{xx}(0)$ принимает минимальное значение, $S_{xx}(0) \to \min$. В пределе при переходе к однокомпонентной жидкости (чистые компоненты либо недиссоциирующее химическое соединение) $\partial^2 g/\partial x^2)_{p,\,T} = \infty$, структурный фактор $S_{xx}(0)$ становится равным нулю. Следовательно, размытый, но отчетливо выраженный минимум на кривой концентрационной зависимости фактора $S_{xx}(0)$ непосредственно указывает на диссоциированное в той или иной степени химическое соединение.

Описанная картина изменения структурного фактора $S_{xx}(0)$ с точки зрения химической устойчивости бинарного раствора в зависимости от состава при данной температуре схематически показана на рис. 9.

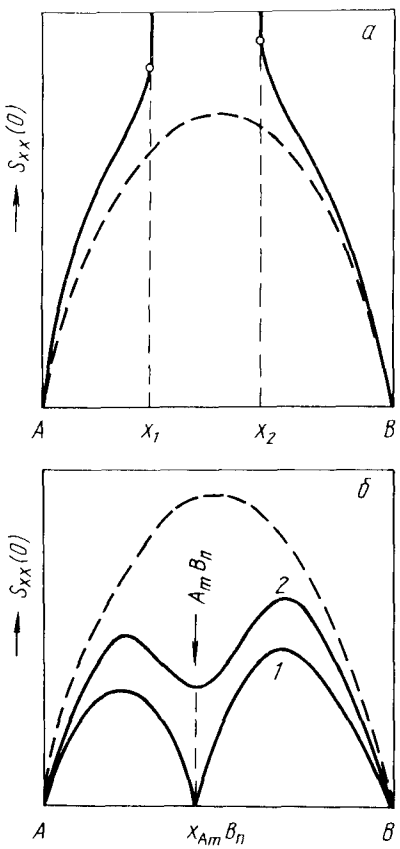


Рис. 9. Концентрационная зависимость структурного фактора в бинарной системе:
а – с расслаиванием в жидкой фазе; *б* – с образованием химического соединения (кривые *1*, *2* соответствуют случаю отсутствия диссоциации соединения A_mB_n и определенной степени диссоциации соответственно; пунктиром показана зависимость для идеального раствора)

Из выражения (II.251) следует, что величина критерия механической устойчивости бинарной системы определяется значением разности $S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0)$. Согласно равенству (II.246)

$$S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0) = RT\beta_T/v\,. \qquad \text{(II.260)}$$

Подставляя (II.260) в (II.256), получим:

$$-(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2} = 1/\beta_T v > 0, \quad \beta_T > 0. \tag{II.261}$$

Таким образом, выражение критерия механической устойчивости бинарной системы по форме полностью аналогично соответствующему выражению для однокомпонентной системы.

Можно показать, что критерий механической устойчивости бинарной системы заданного состава обратно пропорционален сумме адиабатических и изобарических флуктуаций плотности. По аналогии с однокомпонентной системой имеем:

$$<(\Delta N)^2>_{s,\,x_2}/N = RT\beta_s/v\,; \tag{II.262}$$

$$<(\Delta N)^2>_{p,\,x_2}/N = RT^2\alpha_p^2/c_{p,\,x_2}\rho v\,. \tag{II.263}$$

Суммируя уравнения (II.262) и (II.263), получим:

$$RT\beta_s/v + RT^2\alpha_p^2/c_{p,\,x_2}\rho v = RT\beta_T/v\,. \tag{II.264}$$

Нетрудно видеть, что выражение (II.264) идентично (II.260). Следовательно, разность $S_{NN}(0) - \delta^2 S_{xx}(0)$ определяет только ту часть флуктуаций плотности бинарного раствора, которая связана с флуктуациями общего числа частиц (адиабатическими и изобарическими) и не зависит от флуктуаций плотности, обусловленных флуктуациями концентрации

$$S_{NN}(0) - \delta_V^2 S_{xx}(0) = \frac{1}{N}\,[<(\Delta N)^2>_{S,\,x_2} + <(\Delta N)^2>_{p,\,x_2}]. \tag{II.265}$$

Из приведенных рассуждений следует, что суммарная относительная флуктуация плотности может быть представлена в виде суммы трех составляющих, обусловленных соответственно адиабатическими, изобарическими и концентрационными относительными флуктуациями. При наборе переменных S, p и x_2 это можно представить [86] в следующем виде:

$$\frac{<(\Delta N)^2>}{N^2} = \frac{<(\Delta N)^2>_{S,\,x_2}}{N^2} + \frac{<(\Delta N)^2>_{p,\,x_2}}{N^2} + \frac{<(\Delta N)^2>_{S,\,p}}{N^2}. \tag{II.266}$$

Сравнивая формулы (II.265) и (II.266), получаем, что для бинарного раствора

$$<(\Delta N)^2>_{S,\,p}/N = \delta_V^2 S_{xx}(0) \tag{II.267}$$

или при учете (II.245) и (II.248)

$$\frac{<(\Delta N)^2>_{S,\,p}}{N} = \frac{RT}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)^2_{p,\,T} \Big/ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}. \tag{II.268}$$

Далее очевидно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,S} + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{p,\,x_2}\left(\frac{\partial s}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}. \qquad \text{(II.269)}$$

Поскольку S и x_2 – независимые переменные, то $(\partial S/\partial x_2)_{p,\,T} = 0$. Тогда окончательно получим:

$$(\partial v/\partial x_2)_{p,\,T} = (\partial v/\partial x_2)_{p,\,S}. \qquad \text{(II.270)}$$

При учете (II.270) выражение (II.268) примет вид:

$$\frac{<(\Delta N)^2>_{S,\,p}}{N} = \frac{RT}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)^2_{p,\,S}\Big/\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}. \qquad \text{(II.271)}$$

Преобразуем правую часть выражения (II.271) непосредственно в терминах плотности

$$(\partial v/\partial x_2)_{p,\,S} = -v^2/N(\partial\rho/\partial x_2)_{p,\,S}. \qquad \text{(II.272)}$$

Из выражений (II.244) и (II.245) следует, что:

$$<\Delta x^2>N = RT/(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}. \qquad \text{(II.273)}$$

При учете (II.272) и (II.273) выражение (II.268) преобразится к виду:

$$\frac{<(\Delta N)^2>_{S,\,p}}{N^2} = \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial x_2}\right)_{S,\,p} <(\Delta x)^2>. \qquad \text{(II.274)}$$

Таким образом, мы доказали, что последний член в уравнении (II.266) для бинарной системы представляет собой не что иное, как часть флуктуации плотности, обусловленную флуктуациями концентрации.

Перейдем к выражению детерминанта термодинамической устойчивости бинарной системы через флуктуационные структурные факторы. Подставляя в уравнение (II.235) значения $(\partial p/\partial v)_{T,\,x_2}$ и $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}$ в соответствии с выражениями (II.255) и (II.254) получим

$$D_y = \left(\frac{RT}{v}\right)^2 \frac{1}{S_{xx}(0)\,S_{NN}(0) - S^2_{Nx}(0)} \qquad \text{(II.275)}$$

или при учете (II.256)

$$D_y = \left(\frac{RT}{v}\right)^2 \frac{1}{S_{xx}(0)\,[S_{NN}(0) - \delta^2_V S_{xx}(0)]}. \qquad \text{(II.276)}$$

В соответствии с (II.260) окончательно получим:

$$D_y = \frac{RT}{\beta_T v}\,\frac{1}{S_{xx}(0)}. \qquad \text{(II.277)}$$

Таким образом, согласно (II.277) детерминант термодинамической устойчивости бинарной системы при данной температуре обратно пропорционален среднеквадратичной флуктуации концентрации. Если учесть взаимосвязь между $S_{xx}(0)$ и $S_{Nx}(0)$, согласно (II.247), то получим выражение для детерминанта устойчивости, в котором раскрывается роль структурных факторов $S_{NN}(0)$ и $S_{Nx}(0)$:

$$D_{\text{у}} = -\frac{RT}{\beta_T v}\,\frac{S_{Nx}(0)}{\delta_V}. \qquad \text{(II.278)}$$

С учетом формулы (II.277) для наиболее устойчивых состояний при данной температуре $S_{xx}(0) \to \min$; $\beta_T \to \min$ и $v \to \min$.

8. Принцип смещения равновесия (принцип Гиббса – Ле Шателье)

Вопрос о направленности течения процесса при внешнем воздействии на систему является одним из самых кардинальных в химической термодинамике, т.к. на его основе в конечном итоге решается проблема наиболее целесообразного пути проведения того или иного процесса.

Простейшая качественная формулировка принципа смещения равновесия на основе чисто индуктивного подхода была дана Ле Шателье (1884 г.). Она практически дублирует принцип наименьшего принуждения, сформулированный еще в работах Ж.Даламбера и К.Гаусса. Как чисто качественную формулировку принцип Ле Шателье часто применяют при анализе процессов, связанных со сдвигом равновесия. Принцип Ле Шателье охватывает лишь упрощенные условия стабильности типа термической ($c_p > 0$, $c_V > 0$), механической ($\beta_T > 0$) и т.п. и по сути представляет собой непосредственную физическую интерпретацию этих условий устойчивости. Более сложные неравенства, характеризующие стабильность равновесия, например, по отношению к диффузии вида $(\partial^2 G/\partial x_i^2)_{p,\ T} > 0$, из него вообще нельзя получить. Поскольку теория термодинамической устойчивости хорошо развита, то в данной формулировке принцип Ле Шателье не имеет самостоятельного прикладного значения для химической термодинамики. Более того, ограниченность и неточность простейшей формулировки принципа Ле Шателье с позиций химической термодинамики может в отдельных случаях привести к совершенно неправильным заключениям. Например, утверждение о том, что экзотермическое растворение сопровождается уменьшением растворимости с ростом температуры может быть неверным, если последняя дифференциальная теплота растворения окажется положительной.

К.Браун (1887), опираясь на условия устойчивости, предпринял попытку дать количественное обоснование принципа Ле Шателье в математической форме, по возможности похожей на закон индукции Ленца, в связи с чем в настоящее время рассматриваемое положение носит название собственно принципа Ле Шателье – Брауна. Подход К.Брауна не улучшил существа дела, поскольку сформулированный им принцип по-прежнему не допускал однозначного пользования правилом. Наиболее часто употреб-

ляемая в научной литературе формулировка принципа Ле Шателье Брауна, согласно которой внешнее воздействие, выводящее гомогенную систему из состояния равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результат этого воздействия, не касается конкретных условий процесса смещения равновесия. Этот недостаток отмечался еще Эренфестом (см. [70]). Ему же принадлежит строгий математический вывод неравенства вида

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{Y_j} \leqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{X_j}, \qquad \text{(II.279)}$$

где $Y_{i(j)}$ – обобщенная координата, $X_{i(j)}$ – обобщенная сила.

Математическая формулировка принципа смещения равновесия в виде (II.279) охватывает гомогенные процессы, протекающие при участии вторичных сил, под которыми следует понимать силы, индуцируемые под действием первичных (непосредственно первоначально воздействующих на равновесную систему сил) и характеризует интенсивность внешнего воздействия одной и той же первичной силы при различных условиях. Принцип смещения равновесия при участии вторичных сил получил название сокращенного принципа Ле Шателье – Брауна.

Общую формулировку принципа Ле Шателье – Брауна для простых систем можно представить в матричной форме, если рассмотреть сдвиг равновесия в аспекте теории управления свойствами системы. Такой подход позволяет через посредство характеристических функций выявить принципиальную связь коэффициентов чувствительности, определяющих реакцию к воздействиям, с термодинамическими характеристиками системы [24, 95].

Согласно [94], принцип Ле Шателье заключает в себе квадратная матрица Ле Шателье. Элементы главной диагонали этой матрицы представляют собой произведения производных, которые отражают взаимосвязь сопряженных термодинамических параметров при различных условиях, вида $(\partial X_i/\partial Y_i)_{Y_j} \cdot (\partial Y_i/\partial X_i)_{X_j}$, а внедиагональные элементы – аналогичные произведения, но из комбинаций производных, которые отражают взаимосвязь несопряженных параметров при различных условиях, типа

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_i}, \left(\frac{\partial Y_j}{\partial X_i}\right)_{X_j}, \left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j}\right)_{Y_i} \quad \text{или} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_j}\right)_{X_i}.$$

Матрица Ле Шателье характеризуется следующим образом: она симметричная и положительно определенная; все элементы главной диагонали больше единицы; сумма элементов любого ряда или столбца равна единице. Сокращенный принцип Ле Шателье – Брауна, по определению, находит отражение только в элементах главной диагонали матрицы Ле Шателье. Помимо самого принципа, матрица Ле Шателье позволяет также вскрыть ряд других закономерностей термодинамики простых однофазных систем.

Для простых систем первично воздействующими могут быть следующие комбинации параметров: S, V, p, S, p, T, V, T, которые являются естественными переменными четырех характеристических функций: U, H, G и F соответственно.

В качестве примера рассмотрим однокомпонентную жидкость, состояние которой описывается независимыми переменными S и V. Анализ первичного действия на систему возмущений переменных S и V на основе характеристической функции внутренней энергии и приводит к матрице Ле Шателье общего вида

$$[L_{ij}] = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} \left(\frac{\partial Y_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} \\ \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} \left(\frac{\partial Y_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \end{vmatrix}, \quad \text{(II.280)}$$

которая для данного набора первично и вторично воздействующих на систему параметров приобретает следующую форму:

$$[L_{ij}] = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p & -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix}. \quad \text{(II.281)}$$

Учитывая соотношения Максвелла типа

$$(\partial p/\partial S)_V = -(\partial T/\partial V)_S; \quad (\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$$

и общеизвестные термодинамические взаимосвязи

$$(\partial S/\partial p)_V = \Gamma_V/T; \quad (\partial S/\partial T)_V = c_V/T; \quad (\partial S/\partial T)_p = c_p/T;$$

$$(\partial V/\partial T)_p = V\alpha_p; \quad (\partial V/\partial p)_S = -V\beta_S; \quad (\partial V/\partial p)_T = V\beta_T, \quad \text{(II.282)}$$

вместо (II.281) можем записать

$$[L_{ij}] = \begin{vmatrix} \frac{c_p}{c_V} & -\frac{TV\alpha_p}{\Gamma_V} \\ -\frac{TV\alpha_p}{\Gamma_V} & \frac{\beta_T}{\beta_S} \end{vmatrix}, \quad \text{(II.283)}$$

где Γ_V – коэффициент, физический смысл которого определяется из первого соотношения системы (II.282), остальные обозначения коэффициентов общепринятые.

Принимая во внимание свойства матрицы Ле Шателье, приходим к следующим выражениям:

$$(\partial S/\partial T)_p > (\partial S/\partial T)_V \ ; \tag{II.284}$$

$$(\partial V/\partial p)_T > (\partial V/\partial p)_S \ . \tag{II.285}$$

или иначе

$$c_p/c_V > 1, \ c_p > c_V > 0; \tag{II.286}$$

$$\beta_T/\beta_S > 1, \ \beta_T > \beta_S > 0, \tag{II.287}$$

которые характеризуют меру интенсивности смещения состояния равновесия простой гомогенной системы под воздействием температуры и давления при различных условиях проведения процесса, отвечающих закрепленным параметрам при соответствующих производных.

Приравнивая единице сумму элементов столбца или строки, получим

$$\frac{c_p}{c_V} - \frac{TV\alpha_p}{\Gamma_V} = \frac{\beta_T}{\beta_S} - \frac{TV\alpha_p}{\Gamma_V} = 1,$$

откуда для простой жидкости вытекает приближенное равенство

$$c_p/c_V \approx \beta_T/\beta_S \ .$$

Фактически приведенный выше вывод принципа Ле Шателье – Брауна через матричные обозначения приводит к соотношениям Эренфеста типа (II.279) со всеми вытекающими отсюда ограничениями. Напомним, что математическая запись сокращенного принципа Ле Шателье – Брауна в виде неравенства (II.279) корректна только для простых систем, поскольку способ закрепления параметров при производных в этом выражении сразу становится нестрогим при переходе к однофазным многокомпонентным системам. В этом смысле выражения (II.279) и (II.280) также являются ограниченными. Формально распространяя формулировку (II.280) на многокомпонентные однофазные системы, элемент главной диагонали матрицы Ле Шателье, следует записать в виде

$$(\partial Y_i/\partial X_i)_{X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_m} (\partial X_i/\partial Y_i)_{Y_1,\ldots,Y_{i-1},Y_{i+1},\ldots,Y_m}, \tag{II.288}$$

где $2m$ – общее число сопряженных параметров. Поскольку при производных $(\partial Y_i/\partial X_i)_{X_k}$ не могут участвовать более $(m-2)$ закрепленных интенсивных параметра, так как при постоянстве $(m-1)$ интенсивных величин, согласно фундаментальному уравнению Гиббса, должна оста-

ваться постоянной и m-ная интенсивная величина (II.288) утрачивает смысл.

Таким образом, математическая формулировка принципа Ле Шателье – Брауна в виде матрицы Ле Шателье не охватывает процессы, связанные с изменением состава (химические и фазовые превращения) с участием вторичных сил.

И. Эпштейн [70], проведя тщательный анализ процессов, послуживших основанием для вывода принципа Ле Шателье – Брауна, пришел к заключению, что они относятся к двум совершенно различным типам процессов смещения равновесия, и следовательно, сам принцип должен распадаться, по крайней мере, на два различных, не связанных друг с другом правила. При этом процессы, связанные с превращением и переходом веществ (обратимые химические и фазовые процессы) принадлежат к одной группе, а процессы, связанные с участием вторичных сил – к другой.

Детальный анализ обеих групп процессов на основе гиббсовского метода содержится в фундаментальной монографии А.В.Сторонкина [32].

Величину смещения химического или фазового равновесия определяют по изменению константы равновесия на основе уравнений Вант–Гоффа, Нернста, Планка и других.

Математически принцип смещения гомогенных и гетерогенных химических реакций в самой общей форме можно записать таким образом:

$$(\partial \ln K/\partial X_i)_{X_{j\neq i}} \gtrless 0, \text{если } \Delta Y_i^{\circ} \gtrless 0, \qquad \text{(II.289)}$$

где $X_i = -p, E, H$; $\Delta Y_i^{\circ} = \Delta V^{\circ}, \Delta \Pi^{\circ}, \Delta M^{\circ}$

$$(\partial \ln K/\partial T)_{p, X_t} \gtrless 0, \text{ если } \Delta H^{\circ} \gtrless 0. \qquad \text{(II.290)}$$

Здесь K – константа равновесия реакции, X и Y – соответственно обобщенные сила и координата, E и H – напряженность электрического и магнитного полей соответственно, Π и M – электрическая и магнитная поляризация соответственно, верхний индекс "о" при обобщенной координате означает принадлежность к стандартному состоянию для соответствующего экстенсивного параметра.

Смысл неравенства (II.289) заключается в том, что изменение обобщенной силы X_i (кроме $X_i = -p$) при постоянстве остальных сил $X_{K\neq i}$ вызывает смещение химического равновесия в таком направлении, при котором изменение сопряженной обобщенной координаты ΔY_i° препятствует изменению обобщенной силы. Неравенство (II.290) указывает, что с изменением температуры при постоянных давлении и напряженности внешних силовых полей (электрического и магнитного) химическая реакция всегда смещается в таком направлении, при котором развиваемый реакцией тепловой эффект препятствует изменению температуры (*принцип смещения подвижного равновесия Вант Гоффа*). Учитывая противоположный характер направленности изменения объема

и давления, последний в качестве обобщенной силы берут со знаком минус ($X_i = -p$). Исходя из этого для давления (при постоянстве T и напряженности внешних силовых полей) неравенство (II.289) принимает вид:

$$(\partial \ln K/\partial p)_{T,\, X_t} \gtrless 0, \text{ если } \Delta V^{\circ} \lesseqgtr 0. \qquad \text{(II.291)}$$

Отсюда следует, что при повышении давления химическое равновесие сдвигается в сторону уменьшения объема системы и наоборот.

В случае фазовых процессов константу равновесия можно рассматривать как коэффициент распределения i-го вещества между равновесными фазами (см. уравнение Нернста). Общие неравенства, характеризующие смещение равновесного распределения отдельных веществ между сосуществующими фазами под воздействием внешних сил имеют вид [32]:

$$(\partial \ln k_i / \partial X_j)_{X_{k \neq j}} \gtrless 0, \text{ если } \Delta \bar{y}_{ji}^{\circ} \gtrless 0 \qquad \text{(II.292)}$$

и

$$(\partial \ln k_i / \partial T)_{p,\, X_k} \gtrless 0, \text{ если } \Delta \bar{h}_i^{\circ} \gtrless 0, \qquad \text{(II.293)}$$

где k_i и $\Delta \bar{y}_{ji}^{\circ}$ – коэффициент распределения и стандартная парциальная мольная величина соответственно i-ой составляющей.

По своему физическому смыслу неравенства (II.292) и (II.293) для фазовых процессов совершенно аналогичны неравенствам (II.291) и (II.292) для химических реакций.

Поэтому можно дать общую формулировку принципа смещения равновесия, связанного с превращением и переходом веществ в результате химических или фазовых взаимодействий. При изменении обобщенной силы X_i и постоянстве остальных обобщенных сил (интенсивных параметров) химическое и фазовое равновесия смещаются в том направлении, при котором сопряженная обобщенная координата Y_i) (экстенсивный параметр) испытывает приращение, противодействующее изменению обобщенной силы [32]. В такой формулировке принцип смещения равновесия справедлив для истинного динамического равновесия и неприменим к так называемым "замороженным" или ложным равновесиям. Кроме того, следует подчеркнуть, что он справедлив только в случае воздействия одной какой-либо силы при фиксировании всех остальных и при учете возможных изменений знаков тепловых, объемных и других эффектов, сопровождающих рассматриваемые процессы.

Неравенства, выражающие принцип смещения химических и фазовых равновесий можно также получить, следуя методу Де Донде–Пригожина [4, 87, 88], если рассмотреть процесс перехода закрытой однородной системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние или процесс перераспределения i-го компонента между двумя сосуществующими фазами в гетерогенной системе. При этом в соответствии с исходными предпосылками указанные процессы должны удовлетворять условиям

$$dA = 0 \qquad (II.294)$$

или

$$dA_i = 0, \qquad (II.295)$$

где dA – изменение сродства A гомогенной системы при переходе из одного равновесного состояния к другому равновесному состоянию; dA_i – изменение сродства гетерогенной системы при фазовом переходе компонента i.

Смещение химического равновесия может быть установлено по формулам, которые не содержат стандартных величин, вида

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial H/\partial \chi)_{T,p}}{T(\partial^2 G/\partial \chi^2)_{p,T}} \qquad (II.296)$$

или

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \chi)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \chi^2)_{T,p}}, \qquad (II.297)$$

где χ – координата реакции.

Для устойчивых равновесий величина $(\partial^2 G/\partial \chi^2)_{T,p} > 0$. Поэтому из соотношений (II.296) и (II.297) вытекают следующие:

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p \lesseqgtr 0, \qquad \text{если} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \chi}\right)_{T,p} \lesseqgtr 0 \qquad (II.298)$$

и

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T \gtreqless 0 \qquad \text{если} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial \chi}\right)_{T,p} \lesseqgtr 0. \qquad (II.299)$$

Что касается смещения фазовых равновесий, то неравенства, получаемые по методу Де Донде – Пригожина. по форме записи полностью эквивалентны выражениям (II.292) и (II.293).

Указанный подход позволяет также проанализировать смещение химического равновесия в открытых системах в зависимости от температуры, давления и числа молей участников реакции. Установлено, что в открытых системах в отличие от закрытых систем сдвиг химического равновесия при действии T, p или введении какого-либо компонента неоднозначен и в каждом конкретном случае зависит и от стехиометрического уравнения реакции, и от числа молей или мольной доли вводимого компонента, участвующего в реакции [4]. В частности, если открытая система, в которой происходит химическая реакция, является идеальным раствором, то при добавлении извне j-го компонента будем иметь:

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial n_j}\right)^e_{T,p,n_i} \gtreqless 0, \quad \text{если} \quad \frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu}{n} \lesseqgtr 0, \qquad (II.300)$$

где верхний индекс e относится к открытой системе, $\nu = \sum_i \nu_i$, $n = \sum_i n_i$; суммирование проводится по всем участкам реакции.

Рассмотрение процессов, протекающих с участием вторичных сил впервые проведено в работах Гиббса [1] и связано с необходимыми условиями устойчивости системы относительно непрерывных изменений состояния.

Следуя логике рассуждений Гиббса, можно получить следующую цепочку неравенств [32]:

$$\left(\frac{d\mu_k}{dn_k}\right)_{S,V,n_1,\ldots,n_{k-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_k}{dn_k}\right)_{S,V,n_1,\ldots,n_{k-2},\mu_{k-1}} \geqslant$$

$$\geqslant \left(\frac{d\mu_k}{\partial n_k}\right)_{S,V,\mu_1,\ldots,\mu_{k-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_k}{dn_k}\right)_{T,V,\mu_1,\ldots,\mu_{k-1}} \geqslant 0, \qquad (\text{II}.301)$$

где знак равенства относится к границе устойчивости. Общее число производных в цепочке неравенств (II.309 а) равно $(k + 1)$, т.е. на единицу меньше числа пар параметров, т.к. нельзя закреплять только интенсивные переменные.

Неравенства (II.301) выражают сокращенный принцип Ле Шателье – Брауна [70] применительно к параметрам μ_k и n_k для гомогенных процессов, протекающих с участием вторичных сил. Из (II.301) видно, что формулировка Гиббса существенно выигрывает в общности [32] по сравнению с формой (II.279), данной Эренфестом.

Роль Гиббса в развитии принципа смещения была хорошо известна самому Ле Шателье [75], который по данному поводу остроумно заметил, что между решением частных задач отдельными исследователями и общим методом решения Гиббса такая же разница, как между решениями задач на экстремум древними греками и дифференциальным исчислением. Однако в первом случае общий метод был создан до появления частных решений, тогда как в последнем – общий метод был разработан на основе обобщения частных решений.

В работе [90], касаясь роли Гиббса в установлении принципа смещения равновесия, Ле Шателье заключает: "законы, которые я с таким трудом установил, были лишь частными случаями закона равновесия Гиббса, выведенного с помощью термодинамического потенциала, когда в качестве независимых переменных берутся давление и температура. Таким образом, ни Вант–Гофф, ни я не привнесли ничего нового в законы химической механики. Мы, однако, первыми оказали химикам услугу, ознакомив их с законами, которых никто не видел за математическими соотношениями Гиббса".

Из приведенных высказываний Ле Шателье следует не только сам факт его осведомленности относительно роли Гиббса в решении рассматриваемой проблемы, но также и четкое понимание соразмерности степени общности собственной и гиббсовской формулировок.

Указанная заслуга Гиббса отмечалась также в работах [91–93]. В связи

с изложенным, а также учитывая, что более общая формулировка была дана Гиббсом, по крайней мере, на десять лет раньше, чем вышла работа Ле Шателье, принцип смещения равновесия с полным основанием следует называть принципом Гиббса – Ле Шателье.

Последовательный анализ неравенства Гиббса позволил авторам [92] получить обобщенное выражение принципа смещения равновесия гомогенных процессов с участием вторичных сил в виде:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_1} \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_2} \geqslant \ldots \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_{t-1}} \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_t} \geqslant 0, \quad \text{(II.302)}$$

где

$$a_1 = Y_1, X_2, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_t;$$

$$a_2 = Y_1, Y_2, X_3, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_t;$$

. . . . . .

$$a_{t-1} = Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_{t-1}, X_t;$$

$$a_t = Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_t.$$

Из рассмотрения (II.302) следует, что по мере замены условий постоянства обобщенных сил условиями постоянства соответствующих сопряженных параметров значение производной dY_i/dX_i уменьшается, поскольку при этом возрастает число вторичных сил, противодействующих влиянию первичной силы на состояние равновесия. Действительно, вторичные силы являются, очевидно, функциями первичной силы X_i, поскольку все производные в цепочке (II.302) описывают моновариантные процессы смещения равновесия.

Таким образом, при моновариантном процессе смещения равновесия интенсивность воздействия первичной силы на сопряженный параметр уменьшается по мере сокращения числа закрепленных других обобщенных сил среди $(t - 1)$ закрепленных параметров, где t – число независимых параметров. Следует помнить, что в качестве индексов при производных (II.302) не могут участвовать более $(t - 2)$ интенсивных параметров, т.к. в соответствии с фундаментальным уравнением Дж. Гиббса (II.24) при постоянстве $(t - 1)$ интенсивных величин должна оставаться постоянной и t интенсивная величина. В этом случае производная $(\partial Y_i/\partial X_i)_{x_1, \ldots, x_{t-1}}$ утрачивает свой смысл.

Цепочку неравенств (II.302) нетрудно получить, обобщив доказательство сокращенного принципа Ле Шателье–Брауна, данное П.Эренфестом для простой системы, на случай гомогенной многокомпонентной фазы [108]. Приведем этот вывод.

Очевидно, что обобщенная сила X_i будет зависеть от сопряженной обобщенной координаты Y_i не только прямым образом, но и косвенно через другие обобщенные координаты Y_i. Тогда для k – компонентной гомогенной системы, согласно правилу дифференцирования, можем записать:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{X_2, X_3, \ldots, X_{k-1}, Y_k} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, X_3, \ldots, X_{k-1}, Y_k} +$$

$$+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1, X_2, \ldots, X_{k-1}, Y_k} \left(\frac{\partial Y_2}{\partial Y_1}\right)_{X_2, \ldots, X_{k-1}, Y_k}. \qquad \text{(II.303)}$$

Раскрывая аналогичным путем первое слагаемое в этом выражении, получим похожее соотношение, имеющее на одно слагаемое больше. Проведя последовательно такие операции, в итоге получим формулу [108]:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{X_2, \ldots, X_{k-1}, Y_k} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, \ldots, Y_k} +$$

$$+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_{k-1}}\right)_{Y_1, Y_2, \ldots, Y_{k-2}, Y_k} \left(\frac{\partial Y_{k-1}}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, Y_3, \ldots, Y_{k-2}, X_{k-1}, Y_k} +$$

$$+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_{k-2}}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{k-3}, X_{n-1}, Y_k} \times$$

$$\times \left(\frac{\partial Y_{k-2}}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, \ldots, Y_{k-3}, X_{k-2}, X_{k-1}, Y_k} +$$

$$+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1, X_3, \ldots, X_{k-1}, Y_k} \left(\frac{\partial Y_2}{\partial Y_1}\right)_{X_2, \ldots, X_{k-1}, Y_k}. \qquad \text{(II.304)}$$

Знаки слагаемых, начиная со второго, можно установить, исходя из условий устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния, которые характеризуют изменение координаты под действием сопряженной с ней силы. В общем случае эти условия записывают как

$$\left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_a > 0 \qquad (X_k \text{ или } Y_k = \text{const}), \qquad \text{(II.305)}$$

где X_i $(T, -p, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k)$ – обобщенные силы, Y_i $(S, V, n_1, n_2, \ldots, n_k)$ – соответствующие обобщенные координаты, k – число компонентов.

Для фазы, находящейся в состоянии внутреннего равновесия, справедливы соотношения взаимности вида (II.171). Вводя промежуточное дифференцирование (II.171), будем иметь

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\,\frac{\partial Y_k}{\partial X_k}\right)_{Y_i,\,a} = -\left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_i}\,\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k,\,a} \tag{II.306}$$

или после простых преобразований

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i,\,a} = -\frac{\left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_i}\right)_{X_k,\,a}\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k,\,a}}{\left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_k}\right)_{Y_i,\,a}}. \tag{II.307}$$

Отсюда, учитывая условие устойчивости (II.305), можем записать следующую систему неравенств

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i,\,a} \gtrless 0, \text{ если } \left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_i}\right)_{X_k,\,a} \gtrless 0 \tag{II.308}$$

или объединенное неравенство вида:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i,\,a}\left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_i}\right)_{X_k,\,a} < 0. \tag{II.309}$$

Принимая во внимание (II.305) и (II.309), можно заключить, что все слагаемые в правой части выражения (II.304), кроме первого, отрицательные. Поэтому из преобразований, которые привели к формуле (II.304), однозначно вытекает цепочка неравенств (II.302), которая иллюстрирует качественные взаимосвязи между производными $(\partial Y_i/\partial X_i)_a$. Количественное различие между ними устанавливают уравнения типа (II.304).

Цепочку неравенств (II.302) можно заменить эквивалентным выражением, которое не содержит подстрочных индексов при частных производных [108]. Это легко сделать, если воспользоваться формулой Мюнстера (II.172) для достаточного критерия устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния:

$$\mathrm{d}^2U = \sum_{i=1}^{m} \Delta Y_i\,\Delta X_i = [\mathrm{d}^2\psi_k(Y_j)]_{X_i} - [\mathrm{d}^2\psi_k(X_i)]_{Y_j} > 0$$

или в раскрытом виде:

$$[\mathrm{d}^2\psi_1(Y_2, \ldots, Y_{n+1})]_{X_1} - [\mathrm{d}^2\psi_1(X_1)]_{Y_2, \ldots, Y_{n-1}} =$$

$$= [\mathrm{d}^2\psi_2(Y_3, \ldots, Y_{n-1})]_{X_1, X_2} - [\mathrm{d}^2\psi_2(X_1, X_2)]_{Y_3, \ldots, Y_{n+1}} =$$

$$= \ldots = [\mathrm{d}^2\psi_{k-1}(Y_k, \ldots, Y_{n+1})]_{X_1, \ldots, X_{k-1}} - [\mathrm{d}^2\psi_{k-1} \times$$

$$\times (X_1, \ldots, X_{k-1})]_{Y_k, \ldots, Y_{n+1}} = [\mathrm{d}^2\psi_k(Y_{k+1}, \ldots,$$

$$Y_{n+1})]_{X_1, \ldots, X_k} - [\mathrm{d}^2\psi_k(X_1, \ldots, X_k)]_{Y_{k+1}, \ldots, Y_{n+1}} =$$

$$= \ldots = -\mathrm{d}^2\psi_{n+1}(X_1, \ldots, X_{n+1}) > 0, \quad (Y_{n+2} = \text{const}). \tag{II.310}$$

На основе (II.310) для моновариантного процесса при постоянстве всех независимых параметров, кроме Y_j, где $j \geqslant k+1$, можем записать

$$d^2\psi_{k-1} = [d^2\psi_k(Y_j)]_{X_j} - [d^2\psi_k(X_k)]_{Y_j} = \left(\frac{\partial^2\psi_k}{\partial Y_j^2}\right)_{X_k}(dY_j)^2 -$$

$$- \left(\frac{\partial^2\psi_k}{\partial X_k^2}\right)_{Y_j}(dX_k)^2 > 0. \tag{II.311}$$

В то же время для этого процесса имеем:

$$d^2\psi_{k-1} = \left(\frac{\partial^2\psi_{k-1}}{\partial Y_j^2}\right)_{Y_k}(dY_j)^2 > 0. \tag{II.312}$$

Поскольку неравенство (II.311) выполняется тогда и только тогда, когда

$$\left(\frac{\partial^2\psi_k}{\partial Y_j^2}\right)_{X_k}(dY_j)^2 > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2\psi_k}{\partial X_k^2}\right)_{Y_j}(dX_k)^2 < 0,$$

то из выражений (II.311) и (II.312) следует, что

$$\left(\frac{\partial^2\psi_{k-1}}{\partial Y_j^2}\right)_{Y_k} > \left(\frac{\partial^2\psi_k}{\partial Y_j^2}\right)_{X_k} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial X_{k-1}}{\partial Y_j}\right)_{Y_k} > \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial Y_j}\right)_{X_k}.$$

Полная цепочка неравенств принципа Гиббса–Ле Шателье в таком подходе запишется следующим образом [108]:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Y_j^2} > \frac{\partial^2\psi_1}{\partial Y_j^2} > \frac{\partial^2\psi_2}{\partial Y_j^2} > \ldots > \frac{\partial^2\psi_k}{\partial Y_j^2} > 0 \ (j > k), \tag{II.313}$$

где индекс k указывает на общее число закрепленных интенсивных параметров при производной.

Энергия Гиббса G^g, относящаяся к гетерогенной системе в целом, обладает теми же свойствами по отношению к переменным S^g, V^g и n_i^g гетерогенной системы, что и рассмотренная Гиббсом соответствующая функция для гомогенной системы. Поэтому критерий устойчивости гомогенных систем относительно непрерывных изменений состояния (II.302) можно распространить и на гетерогенные системы. Чтобы гете-

рогенная система была моновариантной, число закрепленных экстенсивных параметров должно удовлетворять условию:

$$l \geqslant r, \tag{II.314}$$

где l – число закрепленных экстенсивных параметров, r – число фаз.

В этом случае, согласно уравнению $f = n \quad r + 2 - \alpha$,

где α – число независимых уравнений между интенсивными величинами, n – компонентная система имеет вариантность $f = n - i + 2$, так как $\alpha = i - r$.

Вариантность f для такой системы равна полной вариантности F, а это означает, что в ней невозможны фазовые процессы, протекающие без изменения состояния фаз.

Таким образом, если соблюдается неравенство (II.314), то, закрепляя величины T или S^g, μ_1 или n_1^g и т.п., всегда можно придти к моновариантному состоянию системы, т.е. к формулировке принципа смещения фазового равновесия с участием вторичных сил.

В случае, когда число закрепленных экстенсивных параметров меньше числа фаз $(l < r)$, правило фаз для n-компонентной r-фазной системы будет иметь обычную форму

$$f = n - r + 2. \tag{II.315}$$

При этом условие a при производных в формулировке принципа Гиббса – Ле Шателье приводит к уничтожению всех степеней свободы, т.е. к возможности изменения массы фаз без изменения состояния системы. Поэтому рассмотрение этих производных теряет смысл.

По аналогии с гомогенной системой сокращенный принцип смещения равновесия можно представить в виде следующей цепочки неравенств

$$\left(\frac{dY_i^g}{dX_i}\right)_{a_r^g} \geqslant \left(\frac{dY_i^g}{dX_i}\right)_{a_{r+1}^g} \geqslant \ldots \geqslant \left(\frac{dY_i^g}{dX_i}\right)_{a_{t-1}^g} \geqslant$$

$$\geqslant \left(\frac{dY_i^g}{dX_i}\right)_{a_t^g} > 0, \tag{II.316}$$

которая короче цепочки неравенств для гомогенной системы, поскольку в соответствии с условием (II.314) определенная часть экстенсивных параметров, число которых равно или больше общего числа фаз в гетерогенной системе, не должна претерпевать изменений при воздействии на систему.

В выражении (II.316) параметры a_r^g, a_{r+1}^g и т.д. расшифровываются точно также, как и в случае неравенств (II.302), но обобщенные координаты имеют смысл брутто-величин и относятся к гетерогенной системе в целом (на что указывает индекс "g").

Цепочка неравенств (II.316) характеризует изменения, не нарушающие равновесия между фазами. Опираясь на условия устойчивости фазового

равновесия, можно получить дополнительные соотношения для сдвига равновесия в гетерогенных системах [108].

Из изложенного следует, что всеобъемлющая формулировка принципа смещения химических и фазовых равновесий, если допустить, что она существует, по-видимому чрезвычайно, сложна. Поэтому И.Пригожин и Р.Дефэй [4] считают более логичным обсуждать проблемы, связанные со смещением состояния равновесия под влиянием внешнего воздействия, используя метод Де Донде [87, 88], на основе соответствующих теорем модерации*.

Вывод теорем модерации базируется на критерии Де Донде, определяющем направленность процесса, т.е. не опирается непосредственно на условия устойчивости системы. Поэтому при таком подходе термодинамические критерии устойчивости системы в равной мере могут рассматриваться как следствие принципа Гиббса – Ле Шателье.

Теоремы модерации однозначно устанавливают знак изменения термодинамической переменной, сопряженной с действующей на систему первичной силой, в процессе возвращения выведенной из равновесия системы в равновесное состояние, и определяют условия, при которых ответная реакция системы может привести к демпфированию начального возмущения, полученного этим сопряженным параметром.

Корректное математическое выражение принципа Гиббса–Ле Шателье для любых процессов в общем виде записывается как неравенство:

$$\delta A \cdot v > 0, \tag{II.317}$$

которое характеризует самопроизвольную ответную реакцию системы, выведенной из состояния равновесия изменением одного из параметров, определяющих это равновесие. В выражении (II.317) величина δA представляет собой сродство системы в примыкающем состоянии, которое бесконечно мало отличается от равновесного начального состояния, v – скорость ответной реакции, определяемая по формуле

$$v = \mathrm{d}\chi/\mathrm{d}t,$$

где t – время; χ – координата реакции.

Теоремы модерации сродства системы, давления и температуры при определенных условиях математически выражаются в виде следующих неравенств:

$$\delta A\,(\mathrm{d}A/\mathrm{d}t)_{p,\,T} < 0, \tag{II.318}$$

$$(\delta p)_{T,\,n}(\mathrm{d}p/\mathrm{d}t)_{T,\,V} < 0, \tag{II.319}$$

$$(\delta T)_{p,\,n}(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{p,\,S} < 0. \tag{II.320}$$

---

* Примечание. Теоремы модерации (демпфирования) – это теоремы, управляющие поведением систем, выведенных из состояния равновесия. Наиболее известной из теорем модерации является принцип Гиббса – Ле Шателье.

На основе выражений (II.318) (II.320) можно заключить, что при постоянных p и T, T и V и p и S система обнаруживает тенденцию к восстановлению первоначальных изменений под действием температуры или давления, объема или в результате подвода тепла равновесных значений величин A, p и T соответственно.

Подход Де Донде–Пригожина позволяет строго выявить конкретные условия, при которых выполняется принцип Гиббса – Ле Шателье.

Например, при постоянных T и p справедливо неравенство

$$(\delta V)_{T,\,n}(\mathrm{d}V/\mathrm{d}t)_{T,\,p} > 0, \tag{II.321}$$

т.е. в этих условиях при действии на систему давления ответная реакция системы не сопровождается демпфированием начального изменения объема. Однако при других условиях, например, при постоянстве T и U в соответствии с [4] имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \chi}\right)_{T,\,p}\left(\frac{\partial U}{\partial \chi}\right)^{-1}_{T,\,V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\,\chi}(\delta V)_{T,\,n}\left(\frac{dV}{dt}\right)_{T,\,U} < 0, \tag{II.322}$$

Согласно (II.322) в адиабатно-изотермических условиях система обнаруживает *модерацию объема, если соблюдается* неравенство

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \chi}\right)_{T,\,p}\left(\frac{\partial U}{\partial \chi}\right)^{-1}_{T,\,V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\,\chi} > 0.$$

Аналогично

$$(\delta p)_{T,\,n}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{T,\,U} < 0, \tag{II.323}$$

если

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \chi}\right)_{T,\,V}\left(\frac{\partial U}{\partial \chi}\right)^{-1}_{T,\,p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\,\chi} > 0.$$

Большой практический интерес представляют теоремы модерации числа молей и мольных долей составляющих системы [4, 87, 88]. *Модерация числа молей i-того компонента проявляется в открытой системе* только при условии, если

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} < 0 \tag{II.324}$$

или

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,\,V} < 0. \tag{II.325}$$

Согласно выражению

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{p,\,T} = -\sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{p,\,T} n_j \left(\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu_i}{n_i}\right), \qquad \text{(II.326)}$$

при постоянных p и T знак производной $(\partial A/\partial n_i)_{p,\,T}$ не является строго определенным, а зависит от соотношений величин стехиометрических коэффициентов $\nu_{i\,(j)}$ и чисел молей $n_{i\,(j)}$.

Для идеальной смеси газов имеем:

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{n}\left(\frac{\sum_j \nu_j}{\nu_i} - \frac{1}{x_i}\right),$$

где $\sum_j \nu_j$ – сумма стехиометрических коэффициентов всех участников реакции.

Отсюда вытекает важная теорема о том, что в идеальных газовых смесях при T и $p = \text{const}$ модерация n_i свойственна тем реакциям, которые удовлетворяют условию

$$1/x_i > \nu/\nu_i . \qquad \text{(II.327)}$$

Анализ показывает, что неравенство (II.327) выполняется, если реакция протекает без изменения числа молей, либо если коэффициенты ν_i и ν имеют противоположные знаки или если отношение $\nu_i/\nu < 1$. В остальных случаях

$$1/x_i < \nu/\nu_i . \qquad \text{(II.328)}$$

Таким образом, принцип Гиббса – Ле Шателье при добавлении или изъятии небольшого количества i-той составляющей смеси в процессе реакции выполняется не всегда.

При постоянных T и V для идеальной газовой смеси производная $(\partial A/\partial n_i)_{T,\,V}$ определяется из выражения [4, 87, 88]

$$(\partial A/\partial n_i)_{T,\,V} = -RT\nu_i/n_i . \qquad \text{(II.329)}$$

и всегда имеет отрицательный знак, т.е. в этом случае наблюдается модерация числа молей компонента i. Согласно работам [87, 88] можно допустить, что эта теорема носит общий характер, т.е. справедлива для всех систем, находящихся в стабильном равновесии при заданных T и V.

На основании общего неравенства (II.317) нетрудно получить конкретную математическую формулировку теоремы модерации мольной доли для i-той составляющей идеальной газовой смеси вида

$$(\delta x_i)_{p,\,T}\,\mathrm{d}x_i/\mathrm{d}t < 0, \qquad \text{(II.330)}$$

которая отражает хорошо известное правило Ле Шателье о том, что если увеличить в равновесной смеси концентрацию одного из компонентов, то реакция пойдет в том направлении, в котором количество его уменьшается, что непосредственно следует из постоянства константы равновесия реакции при заданных p и T.

Приведенные выше теоремы модерации дают качественное представление о направлении сдвига экстенсивного или интенсивного параметра, сопряженного с действующей первичной силой, при заданных условиях, но не позволяют сравнить интенсивность воздействия этих сил при различных условиях. В этом смысле формулировки сдвига равновесия, данные Гиббсом и Де Донде, взаимно дополняют друг друга.

Рассмотренные случаи сдвига равновесия иллюстрируют достаточно сложный характер содержания принципа Гиббса – Ле Шателье, однако они дают основания для конкретного анализа различных систем. В случае гетерогенных фазовых равновесий возможна еще большая детализация данного принципа, и, в частности, интерес представляет рассмотрение принципа смещения вдоль линии фазового равновесия в двухкомпонентных системах.

9. Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-Дер-Ваальса–Сторонкина

Смещение вдоль линии равновесия в гетерогенной системе можно представить в различной математической форме (см., например, [4, 31, 32, 96–100]. Частными выражениями принципа смещения вдоль линии фазового равновесия являются законы Гиббса – Коновалова законы Вревского [1, 101, 102] и т.п. Ван-дер-Ваальс [31] получил дифференциальное уравнение двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе. Это уравнение впоследствии было обобщено А.В.Сторонкиным [32, 96] на многокомпонентные системы.

Уравнение Ван-дер-Ваальса в сочетании с условиями стабильности, выведенными Гиббсом, позволяет дать исчерпывающую характеристику термодинамических свойств двухфазных систем. На его основе возможно рассмотрение и анализ диаграмм состояния, в связи с чем мы остановимся на обосновании этого уравнения более подробно.

Простой и наглядный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса можно дать из дифференциального уравнения Гиббса для первой и второй фаз

$$s^{\alpha}\mathrm{d}T - v^{\alpha}\mathrm{d}p + \mathrm{d}\mu_1^{\alpha} + x_2^{\alpha}(\mathrm{d}\mu_2^{\alpha} - \mathrm{d}\mu_1^{\alpha}) = 0; \qquad \text{(II.331)}$$

$$s^{\beta}\mathrm{d}T - v^{\beta}\mathrm{d}p + \mathrm{d}\mu_1^{\beta} + x_2^{\beta}(\mathrm{d}\mu_2^{\beta} - \mathrm{d}\mu_2^{\alpha}) = 0. \qquad \text{(II.332)}$$

Учитывая, что при равновесии фаз

$$\mathrm{d}(\partial g/\partial x_2)^{\alpha}_{p,\,T} = \mathrm{d}(\partial g/\partial x_2)^{\beta}_{p,\,T}, \qquad \text{(II.333)}$$

где

$$\mathrm{d}(\partial g/\partial x_2) = \mathrm{d}\mu_2 - \mathrm{d}\mu_1, \qquad \text{(II.334)}$$

после вычитания первого уравнения из второго получим выражение

$$(s^{\beta} - s^{\alpha})\mathrm{d}T - (v^{\beta} - v^{\alpha})\mathrm{d}p + (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha})\mathrm{d}\left[(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}\right] = 0, \qquad \text{(II.335)}$$

которое первоначально было выведено Ван-дер-Ваальсом.

Здесь все экстенсивные величины относятся к одному молю фазы.

В уравнении (II.335) дифференциал $d\,[(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}]$ может быть отнесен и к фазе α, и к фазе β. В соответствии с этим дифференцирование следует проводить по переменным состояния или первой, или второй фазы. Так как частные производные $(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}$ для каждой фазы имеют свой вид функциональной зависимости от параметров состояния фазы, то из формулы (II.335) вытекают два независимых дифференциальных уравнения.

В математическом отношении выражение (II.335) очень удобно, так как оно записано в переменных, которые имеют одинаковые значения для обеих сосуществующих фаз. Однако в практическом отношении использование величины $(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}$ в качестве независимой переменной весьма проблематично, так как мы не можем задавать ее значение произвольно (в отличие от T, p и x_2).

Заслуга Ван-дер-Ваальса заключается в том, что он перешел от совокупности переменных T, p и $(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}$ к совокупности переменных T, p и x_2. С математической точки зрения такой переход совершенно корректен, так как якобиан преобразования, согласно условиям устойчивости Гиббса, отличен от нуля [103].

Дифференциалы $d\,[(\partial g/\partial x_2)_{p,\,T}]$ в развернутом виде можно записать следующим образом

$$d\left[\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}\right] = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T} dx_2 - \left(\frac{\partial s}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} dp. \tag{II.336}$$

Подставляя (II.336) в (II.335), получим уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left[s^\beta - s^\alpha (x_2^\beta - x_2^\alpha)\left(\frac{\partial s}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}\right] dT - \left[v^\beta - v^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)\times\right.$$

$$\left.\times\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}\right] dp + (x_2^\beta - x_2^\alpha)\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T} dx_2 = 0. \tag{II.337}$$

Распространяя рассмотрение на многокомпонентные системы, А.В.Сторонкин обобщил дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса и получил аналогичное (II.335) уравнение в виде:

$$(v^\beta - v^\alpha)\,dp = (s^\beta - s^\alpha)\,dT + \sum_{i=1}^{k-1} (x_i^\beta - x_i^\alpha)\,d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)_{p,\,T,\,x_{j\neq i}}. \tag{II.338}$$

В соответствии с работами [32, 96], условия равновесия многокомпонентной двухфазной системы выражаются следующей системой дифференциальных уравнений:

$$(v^\beta - v^\alpha)dp = (s^\beta - s^\alpha)\,dT + \sum_{i=1}^{k-1} (x_i^\beta - x_i^\alpha)\,d(\partial g/\partial x_i)^\alpha\ ;$$

$$(v^{\beta} - v^{\alpha})\,\mathrm{d}p = (s^{\beta} - s^{\alpha})\,\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{k-1}(x_i^{\beta} - x_i^{\alpha})\,\mathrm{d}(\partial g/\partial x_i)^{\beta}\,; \qquad \text{(II.339)}$$

$$\mathrm{d}(\partial g/\partial x_i)^{\alpha}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}} = \mathrm{d}(\partial g/\partial x_i)^{\beta}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}}\,.$$

В последних уравнениях i принимает значение от 1 до $(k-1)$, кроме $i = s$, где s – номер лишнего уравнения. Нетрудно показать, что если уравнение

$$\mathrm{d}(\partial g/\partial x_s)^{\alpha} = \mathrm{d}(\partial g/\partial x_s)^{\beta} \qquad \text{(II.340)}$$

лишнее, то оно должно вытекать из уравнений системы (II.340).

Раскрывая дифференциалы в третьем соотношении системы (II.339), последние $(k-2)$ уравнения этой системы можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\left[\left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)^{\beta} - \left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)^{\alpha}\right]\mathrm{d}T - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{\beta} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{\alpha}\right]\mathrm{d}p -$$

$$- D\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{\beta} + D\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{\alpha} = 0, \qquad \text{(II.341)}$$

где

$$D(\partial g/\partial x_i) \equiv \sum_{j=1}^{k-1}(\partial^2 g/\partial x_i \partial x_j)\,\mathrm{d}x_j\,. \qquad \text{(II.342)}$$

дифференциал по составу.

Используя представления о парциальных мольных величинах, можем записать

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)^{\beta} - \left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)^{\alpha} = (\bar{s}_i^{\beta} - \bar{s}_i^{\alpha}) - (\bar{s}_k^{\beta} - \bar{s}_k^{\alpha}) = \frac{\Delta\bar{h}_i - \Delta\bar{h}_k}{T}, \qquad \text{(II.343)}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{\beta} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{\alpha} = (\bar{v}_i^{\beta} - \bar{v}_i^{\alpha}) - (v_k^{\beta} - v_k^{\alpha}) = \Delta\bar{v}_i - \Delta\bar{v}_k, \qquad \text{(II.344)}$$

где Δh_i и Δh_k – парциальные мольные теплоты перехода i-того и k-того компонентов из фазы α в фазу β, $\Delta\bar{v}_i$ и $\Delta\bar{v}_k$ – приращение парциального мольного объема i-того и k-того компонентов при переходе из α- в β-фазу.

С учетом соотношений (II.336), (II.341) – (II.344) систему дифференциальных уравнений (II.339) можно записать следующим образом:

$$[v^\beta - v^\alpha - \sum_{i=1}^{k-1}(x_i^\beta - x_i^\alpha)(\partial v/\partial x_i)^\alpha]\,\mathrm{d}p = [s^\beta - s^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{k-1}(x_i^\beta -$$

$$- x_i^\alpha)(\partial s/\partial x_i)^\alpha]\,\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=1}^{k-1}(x_i^\beta - x_i^\alpha)[\partial^2 g/(\partial x_i \partial x_j)]\,\mathrm{d}x_j^\alpha ;$$

$$[v^\beta - v^\alpha - \sum_{i=1}^{k-1}(x_i^\beta - x_i^\alpha)(\partial v/\partial x_i)^\beta]\,\mathrm{d}p = [s^\beta - s^\alpha - \sum_{i=1}^{k-1}(x_i^\beta -$$

$$- x_i^\alpha)(\partial s/\partial x_i)^\beta]\,\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=1}^{k-1}(x_i^\beta - x_i^\alpha)[\partial^2 g/(\partial x_i \partial x_j)]\,\mathrm{d}x_j^\beta ;$$

$$[(\Delta\bar{h}_i - \Delta\bar{h}_k)/T]\,\mathrm{d}T + (\Delta\bar{v}_k - \Delta\bar{v}_i)\,\mathrm{d}p - D(\partial g/\partial x_i)^\beta +$$

$$+ D(\partial g/\partial x_i)^\alpha = 0, \qquad \text{(II.345)}$$

где $i = 1, \ldots, s-1, s+1, \ldots, k-1$.

Два первых уравнения системы (II-345) названы А.В.Сторонкиным обобщенными дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса, а последние $(k-2)$ уравнения – дополнительными условиями равновесия. Из первых двух уравнений системы (II.345) следует, что для однокомпонентной двухфазной системы:

$$(v^\beta - v^\alpha)\,\mathrm{d}p = (s^\beta - s^\alpha)\,\mathrm{d}T, \qquad \text{(II.346)}$$

т.е. получаем известное уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Для двухкомпонентной двухфазной системы вытекает уравнение Ван-дер-Ваальса (II.337). Производные $\partial v/\partial x$, $\partial s/\partial x$, $\partial^2 g/\partial x^2$ и дифференциал dx должны относиться или к α-, или к β-фазе.

Физический смысл множителей

$$\Delta v^{\alpha \to \beta} \equiv (\mathrm{d}v/\mathrm{d}m^\beta)_{p,\,T}, \qquad \text{(II.347)}$$

$$\Delta s^{\alpha \to \beta} \equiv (\mathrm{d}s/\mathrm{d}m^\beta)_{p,\,T}, \qquad \text{(II.348)}$$

где m – масса, соответственно при $\mathrm{d}p$ и $\mathrm{d}T$ в обобщенных дифференциальных уравнениях Ван-дер-Ваальса–Сторонкина заключается в том, что они характеризуют изменение объема и энтропии двухфазной системы при изобарно-изотермическом образовании одного моля β-фазы из бесконечно большого количества α-фазы, т.е. являются характеристиками фазового процесса, протекающего при условиях, несовместимых с условиями сосуществования фаз [32].

Возможна другая наглядная интерпретация физического смысла рассматриваемых коэффициентов, связанная с равновесным превращением α-фазы в β-фазу. Согласно работе [104], $\Delta s^{\alpha \to \beta}$ складывается из трех экспериментально измеримых величин: дифференциального теплового эффекта равновесного изобарического образования β-фазы из одного моля α-фазы $(dQ/dm^{(\beta)})_p$, температурного эффекта фазового процесса

(dT/dm^{β}) и мольной теплоемкости α-фазы (c_p^{α}) в соответствии с формулой

$$\bar{q}^{(\alpha \to \beta)} = (d\bar{q}/dm^{\beta})_p - c_p^{\alpha} dT/dm^{\beta}. \qquad \text{(II.349)}$$

Физический смысл коэффициентов

$$\sum_{i=1}^{k-1} (\partial^2 g/\partial x_i \partial x_j)^{\alpha} (x_i^{\beta} - x_i^{\alpha}) = y_j^{\alpha} - y_k^{\alpha}, \qquad \text{(II.350)}$$

где

$$y_i^{\alpha} = (\mathrm{d}\mu_i/\mathrm{d}m^{\beta})_{p,T}, \qquad \text{(II.351)}$$

при $\mathrm{d}x_j$ в первых двух уравнениях системы (II.345) сводится к разности фазовых эффектов (y) для j-того и k-того компонентов, характеризующих влияние изобарно-изотермического изменения состава фазы в результате фазового процесса (при движении фигуративной точки состава по коннноде) на химические потенциалы компонентов в данной фазе. Фазовые эффекты являются мерами эффектов растворения и выделения (или всаливания и высаливания [32]) при изменении состава фаз в результате фазовых процессов (по коннодам).

Тепловые эффекты, связанные с фазовыми переходами $\alpha \to \beta$ и $\beta \to \alpha$, можно представить тождествами:

$$\begin{aligned} \bar{q}^{\alpha \to \beta} &\equiv T\Delta s^{\alpha \to \beta}; \\ \bar{q}^{\beta \to \alpha} &\equiv T\Delta s^{\beta \to \alpha}, \end{aligned} \qquad \text{(II.352)}$$

где $\bar{q}^{\alpha \to \beta}$ и $\bar{q}^{\beta \to \alpha}$ являются дифференциальными мольными теплотами образования β-фазы из α-фазы и наоборот, соответственно. Эти величины по абсолютным значениям не равны между собой, так же как и соответствующие рассматриваемым переходам объемные изменения $\Delta\bar{v}^{\alpha \to \beta}$ и $\Delta\bar{v}^{\beta \to \alpha}$, поскольку они отвечают процессам, имеющим одно и то же исходное , но различные конечные состояния и, следовательно, не являющимся обратными по отношению одно к другому [32].

Обычно в расчетах уравнение Ван-дер-Ваальса может быть использовано, если на основе модельных представлений известен вид зависимости свободной энергии фазы от переменных состояний. Его применяют и в том случае, когда коэффициенты уравнения (II.337) разлагаются в ряд в окрестности некоторой точки диаграммы состояния и расчеты проводятся по локальным уравнениям различного приближения [105–107].

Если двухфазная многокомпонентная система удовлетворяет лишь условиям частичного равновесия (вследствие того что в присутствующих фазах имеется неодинаковый набор веществ или по каким-то причинам не реализуется какое-либо условие межфазового равновесия), то применение обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса встречает некоторые затруднения. В работе А.Н.Мариничева и А.В.Сторонкина [109] получено модифицированное обобщенное дифферен-

циальное уравнение Ван-дер-Ваальса, позволяющее описывать гетерогенные системы, находящиеся в частичном равновесии, а также состоящие, например, из двух частей, разделенных полупроницаемой мембраной, т.е. уравнение, пригодное для описания систем самого различного типа. Предлагаемое в работе [109] уравнение при условии полного термодинамического равновесия и присутствия в сосуществующих фазах одинакового числа веществ переходит в обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Для гетерогенных равновесий, сопровождаемых обратимыми химическими реакциями, математическая форма записи системы уравнений (II.345) сохраняется, однако при этом все экстенсивные величины, а также мольные доли, входящие в эти уравнения, приобретают смысл не истинных, а брутто-мольных величин [32].

К аналитическому описанию равновесий многофазных многокомпонентных систем с использованием обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина можно подходить двумя путями. Первый состоит в представлении равновесия многофазной системы как совокупности двухфазных равновесий, второй основан на формальном объединении всех фаз, кроме одной, в так называемый гетерогенный комплекс [32, 111]. Равновесие гетерогенного комплекса с фазой, не входящей в комплекс, описывается обобщенным дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса – Сторонкина, в котором фигурируют усредненные по фазам параметры гетерогенного комплекса. В итоге получается система обобщенных дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса – Сторонкина в переменных общей фазы или гетерогенного комплекса [32, 110, 111]. В.К.Филиппов [97] считает, что использование мольных долей компонентов в качестве независимых переменных в уравнениях (II.345), хотя и удобно с практической точки зрения [112], но не позволяет провести глубокий математический анализ этой системы уравнений. Поэтому В.К.Филиппов предложил новое математическое представление системы уравнений Ван-дер-Ваальса – Сторонкина в переменных энергии Гиббса, которое позволило автору выявить ряд новых соотношений термодинамики многофазных систем [99, 100, 113].

Согласно работе [100], система дифференциальных уравнений двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в многокомпонентной системе, эквивалентная (II.339) и (II.341), может быть записана в векторной форме с помощью различных характеристических функций следующим образом:

$$G^{\alpha} d\vec{x} - \nabla s^{\alpha} \mathrm{d}T + \nabla v^{\alpha} \mathrm{d}p = G^{\beta} \mathrm{d}\vec{x}^{\beta} - \nabla s^{\beta} \mathrm{d}T + \nabla v^{\beta} \mathrm{d}p; \qquad \text{(II.353)}$$

$$(\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha}) G^{\alpha} \mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = [s^{\alpha} - s^{\beta} + (\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha}) \nabla s^{\alpha}] \mathrm{d}T - [v^{\alpha} - v^{\beta} + (\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha}) \nabla v^{\alpha}] \mathrm{d}p; \qquad \text{(II.354)}$$

$$F^{\alpha} \mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} - \nabla s^{\alpha} \mathrm{d}T = F^{\beta} \mathrm{d}\vec{x}^{\beta} - \nabla s^{\beta} \mathrm{d}T; \qquad \text{(II.355)}$$

$$(\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha}) F^{\alpha} \mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = [s^{\alpha} - s^{\beta} + (\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha}) \nabla s^{\alpha}] \mathrm{d}T; \qquad \text{(II.356)}$$

$$H^{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} - \nabla v^{\alpha}\mathrm{d}p = H^{\beta}\mathrm{d}\vec{x}^{\beta} - \nabla v^{\beta}\mathrm{d}p; \qquad \text{(II.357)}$$

$$(\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha})H^{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = -[\,v^{\alpha} - v^{\beta} + (\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha})\nabla v^{\alpha}\,]\mathrm{d}p; \qquad \text{(II.358)}$$

$$U^{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = U^{\beta}\mathrm{d}\vec{x}^{\beta}; \qquad \text{(II.359)}$$

$$(\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha})U^{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = 0; \qquad \text{(II.360)}$$

$$S_{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} - \nabla\left(\frac{v}{T}\right)^{\alpha}\mathrm{d}p = S_{\beta}\,\mathrm{d}\vec{x}^{\beta} - \nabla\left(\frac{v}{T}\right)^{\beta}\mathrm{d}p; \qquad \text{(II.361)}$$

$$(\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha})S_{\alpha}\mathrm{d}\vec{x}^{\alpha} = \left[\frac{v^{\alpha}}{T} - \frac{v^{\beta}}{T} + (\vec{x}^{\beta} - \vec{x}^{\alpha})\nabla\left(\frac{v}{T}\right)^{\alpha}\right]\mathrm{d}p, \qquad \text{(II.362)}$$

где $\vec{x}^{\alpha}$ и $\vec{x}^{\beta}$ – векторы, характеризующие положение фигуративных точек в пространстве фазовых переменных, которые не входят в набор переменных $\{T, p, \mu_1, \mu_2, \mu_n\}$, Ψ^{α} и Ψ^{β}, S_{α} и S_{β} – матрицы, образованные вторыми производными мольных термодинамических потенциалов и мольной энтропии фазы по соответствующим переменным, ∇s^{α}, ∇s^{β}, ∇v^{α}, ∇v^{β}, $\nabla (T/v)^{\alpha}$, $\nabla (T/v)^{\beta}$ – градиенты энтропии и величины T/v, которые берутся по тем же фазовым переменным.

Уравнения (II.354), (II.356), (II.358), (II.360) и (II.362) представляют собой записанное в векторной форме дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса соответственно через энергию Гиббса, энергию Гельмгольца, энтальпию, внутреннюю энергию и энтропию.

10. Об адекватности различных подходов к выводу принципа обратимого смещения двухфазного равновесия

При выводе принципа обратимого смещения двухфазного равновесия в термодинамике обозначились два различных подхода.

Первый подход, получивший развитие в работах Дж.Гиббса [1], М.Планка [3] и Я.Ван-дер-Ваальса [31], а также А.В.Сторонкина [96], основан на принципе равновесия Гиббса в приложении к гетерогенной системе с неизменяющимися массами компонентов.

Другой подход к выводу принципа обратимого смещения равновесия получил развитие в работах В.Шоттки [63], И.Пригожина и Р.Дефэя [4] и др. Этот подход основан на понятии функции химического сродства или аналогичной ей, которая не предполагает строгой материальной изоляции системы и, следовательно, может быть применена к открытым системам (способным обмениваться массами компонентов с внешней средой). Аналогичный подход, применимый в случае любого способа изменения масс и мольных долей компонентов использовал В.К.Семенченко [114], который также вывел дифференциальное соотношение, характеризующее двухфазное равновесие в двухкомпонентной системе.

Как было показано выше, Я.Ван-дер-Ваальс [31] и А.В.Сторонкин [32, 96], получили дифференциальные уравнения двухфазного равновесия в двухкомпонентной и поликомпонентной системах соответственно, наиболее последовательно придерживаясь методологии Гиббса.

Аналогичного типа уравнения представлены в работах [4, 63, 114]. Они заметно отличаются по виду от уравнения Ван-дер-Ваальса, в связи с чем возникает вопрос о взаимоотношении двух указанных подходов к выводу принципа обратимого смещения равновесия.

Более того, в работе В.К.Семенченко [114] отмечено, что математический вывод формулировки принципа обратимого смещения термодинамического равновесия сводится к нахождению сначала условий равновесия, т.е. к варьированию одного из термодинамических потенциалов при постоянстве всех термодинамических сил, а затем к последующему дифференцированию по этим силам, т.е. к смещению равновесия. Выведенные Ван-дер-Ваальсом условия обратимого смещения равновесия в форме (II.337) содержат двукратное дифференцирование по температуре и давлению. На основании этого в работе [114] сделано заключение, что уравнение (II.337), а также его обобщения на любое число сил и компонентов неправильны.

Взаимоотношение двух указанных подходов к выводу принципа смещенного равновесия рассмотрено ниже на основе наших работ [115–117].

Покажем, что, несмотря на внешние различия, результаты выводов принципа смещенного равновесия при использовании двух указанных подходов на самом деле адекватны. Для наглядности рассмотрим двухкомпонентную систему.

При втором подходе, согласно Пригожину и Дефэю [4], выражение для дифференциалов сродства можно представить в виде системы уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}A'_1 &= \mathrm{d}\mu_1^{\alpha} - \mathrm{d}\mu_1^{\beta}; \\ \mathrm{d}A'_2 &= \mathrm{d}\mu_2^{\alpha} - \mathrm{d}\mu_2^{\beta}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.363)}$$

Поскольку $\mu_i = f(T, p, x_2)$, для полного дифференциала химического потенциала можно записать

$$\mathrm{d}\mu_i = -\bar{s}_i \mathrm{d}T + \bar{v}_i \mathrm{d}p + (\partial\mu_i/\partial x_2)_{p,\,T}\,\mathrm{d}x_2. \qquad \text{(II.364)}$$

После подстановки (II.364) в (II.363) при учете общеизвестных термодинамических взаимосвязей, а также имея в виду равенство сродства нулю вдоль линии равновесия, получим:

$$\Delta\bar{s}_1^{\alpha\to\beta}\mathrm{d}T - \Delta\bar{v}_1^{\alpha\to\beta}\mathrm{d}p - x_2^{\alpha}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}^{\alpha}\mathrm{d}x_2^{\alpha} + x_2^{\beta}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}\mathrm{d}x_2^{\beta} = 0,$$

$$\Delta\bar{s}_2\mathrm{d}T - \Delta\bar{v}_2\mathrm{d}p + (1-x_2^{\alpha})\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}^{\alpha}\mathrm{d}x_2^{\alpha} - (1-x_2^{\beta})\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T}^{\beta} \times$$

$$\times\,\mathrm{d}x_2^{\beta} = 0, \qquad \text{(II.365)}$$

где

$$\Delta\bar{s}_i = \bar{s}_i^{\beta} - \bar{s}_i^{\alpha}; \quad \Delta\bar{v}_i^{\alpha\to\beta} = \bar{v}_i^{\beta} - \bar{v}_i^{\alpha}. \qquad \text{(II.366)}$$

Умножая первое уравнение системы (II.365) на $x_1^{(j)}$, а второе на $x_2^{(j)}$, можно исключить переменные $\mathrm{d}x_2^{\beta}$ или $\mathrm{d}x_2^{\alpha}$. В результате будем иметь:

$$(x_1^{\beta}\Delta\bar{s}_1^{\alpha\to\beta} + x_2^{\beta}\Delta\bar{s}_2^{\alpha\to\beta})\,\mathrm{d}T - (x_1^{\beta}\Delta\bar{v}_1^{\alpha\to\beta} + x_2^{\beta}\Delta\bar{v}_2^{\alpha\to\beta})\,\mathrm{d}p - (x_2^{\alpha} - x_2^{\beta})\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^{\alpha}\mathrm{d}x_2^{\alpha} = 0,$$

$$(x_1^{\alpha}\Delta\bar{s}_1^{\alpha\to\beta} + x_2^{\alpha}\Delta\bar{s}_2^{\alpha\to\beta})\,\mathrm{d}T - (x_1^{\alpha}\Delta\bar{v}_1^{\alpha\to\beta} + x_2^{\alpha}\Delta\bar{v}_2^{\alpha\to\beta})\,\mathrm{d}p - (x_2^{\alpha} - x_2^{\beta}) \times \times \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^{\beta}\mathrm{d}x_2^{\beta} = 0. \qquad \text{(II.367)}$$

Как видим, уравнения (II.367) также содержат в себе полное термодинамическое описание двухкомпонентных двухфазных систем.

В работе В.К.Семенченко [114] на основании использования аналогичного подхода было получено следующее уравнение*

$$(m_1^{\beta}\Delta\bar{s}_1 + m_2^{\beta}\Delta\bar{s}_2)\,\mathrm{d}T - (m_1^{\beta}\Delta\bar{v}_1 + m_2^{\beta}\Delta\bar{v}_2)\,\mathrm{d}p + (m_1^{\beta}m_2^{\alpha} - m_1^{\alpha}m_2^{\beta}) \times \times \mathrm{d}c^{\alpha} = 0. \qquad \text{(II.368)}$$

где m – число молей i-го компонента.

$$c^{\alpha} = m_1^{\alpha}/m_2^{\alpha}; \quad \varphi = (\partial\mu_1/\partial m_1)^{\alpha}_{p,\,T,\,m_2^{\alpha}}. \qquad \text{(II.369)}$$

Уравнение (II.368) также дает полное термодинамическое описание двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе. Для доказательства адекватности двух рассмотренных подходов к выводу принципа обратимого смещения равновесия вначале покажем, что уравнение (II.368) эквивалентно первому уравнению системы (II.367). Перейдем от переменных состава в виде чисел молей к переменным состава в виде мольных долей.

Выразим производную $(\partial\mu_1/\partial m_1)^{\alpha}_{p,\,T}$ через производную $(\partial\mu_1/\partial x_1)^{\alpha}_{p,\,T}$. Нетрудно убедиться, что [117]

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)^{\alpha}_{p,\,T} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)^{\alpha}\frac{m_2^{\alpha}}{(m_1^{\alpha} + m_2^{\alpha})^2}. \qquad \text{(II.370)}$$

Подставим равенство (II.370) в выражение (II.368)

$$(m_1^{\beta}\Delta\bar{s}_1 + m_2^{\beta}\Delta\bar{s}_2)\,\mathrm{d}T - (m_1^{\beta}\Delta\bar{v}_1 + m_2^{\beta}\Delta\bar{v}_2)\,\mathrm{d}p + (\partial\mu_1/\partial x_1)^{\alpha}_{p,\,T}x_2 \times \times (m_1^{\beta}x_2^{\alpha} - m_2^{\beta}x_1^{\alpha})\,\mathrm{d}(x_1/x_2) = 0. \qquad \text{(II.371)}$$

*В уравнении (II.367) и его производных сохранена символика, данная в работе [114].

Разделив уравнение (II.371) на $(m_1^\beta + m_2^\beta)$ и приняв во внимание, что

$$\mathrm{d}(x_1/x_2)^\alpha = -(1/x_2^\alpha)\,\mathrm{d}x_2^\alpha , \tag{II.372}$$

найдем:

$$(x_1^\beta \Delta\bar{s}_1 + x_2^\beta \Delta\bar{s}_2)\,\mathrm{d}T - (x_1^\beta \Delta\bar{v}_1 + x_2^\beta \Delta\bar{v}_2)\,\mathrm{d}p - (1/x_2^\alpha)\,(\partial\mu_1/\partial x_1)^\alpha_{p,\,T} \times$$

$$\times (x_1^\beta x_2^\alpha - x_2^\beta x_1^\alpha)\,\mathrm{d}x_2^\alpha = 0. \tag{II.373}$$

Можно показать, что

$$(\partial^2 g/\partial x_1^2)_{p,\,T} = (\partial\mu_1/\partial x_1)_{p,\,T} - (\partial\mu_2/\partial x_1)_{p,\,T} . \tag{II.374}$$

Из уравнения Гиббса – Дюгема

$$(\partial\mu_2/\partial x_1)_{p,\,T} = -\frac{1 - x_2}{x_2}\,(\partial\mu_1/\partial x_1)_{p,\,T} . \tag{II.375}$$

После подстановки равенства (II.375) в выражение (II.374) получим

$$(\partial\mu_1/\partial x_1)_{p,\,T} = -x_2\,(\partial^2 g/\partial x_1^2)_{p,\,T} . \tag{II.376}$$

или иначе:

$$(\partial\mu_1/\partial x_1)_{p,\,T} = x_2\,(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T} . \tag{II.377}$$

Подставим соотношение (II.377) в выражение (II.373) и с учетом того, что $x_1^\beta x_2^\alpha - x_2^\beta x_1^\alpha = x_2^\alpha - x_2^\beta$, приходим к первому уравнению системы (II.367). В этом пункте можно констатировать идентичность подходов и конечных результатов работ [4, 63, 114]. Чтобы привести уравнение (II.367) к уравнению Ван-дер-Ваальса (II.337) преобразуем множители при $\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}p$.

С учетом значений $\Delta\bar{s}_1^{\alpha\to\beta}$ и $\Delta\bar{s}_2^{\alpha\to\beta}$ из выражения (II.366) множитель при $\mathrm{d}T$ первого уравнения системы (II.367) можно представить в виде:

$$(x_1^\beta \Delta\bar{s}_1 + x_2^\beta \Delta\bar{s}_2) = s^\beta - x_1^\beta \bar{s}_1^\alpha - x_2^\beta \bar{s}_2^\alpha . \tag{II.378}$$

Прибавим к выражению (II.378) и вычтем из него

$$s^\alpha = x_1^\alpha \bar{s}_1^\alpha + x_2^\alpha \bar{s}_2^\alpha . \tag{II.379}$$

После несложных преобразований получим:

$$(x_1^\beta \Delta\bar{s}_1 + x_2^\beta \Delta\bar{s}_2) = s^\beta - s^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)\,(\bar{s}_2^\alpha - \bar{s}_1^\alpha) . \tag{II.380}$$

Известно [102], что

$$(\bar{s}_2^\alpha - \bar{s}_1^\alpha) = (\partial s/\partial x_2)^\alpha_{p,\,T} . \tag{II.381}$$

Следовательно, окончательно множитель при dT в первом уравнении системы (II.367) примет вид:

$$(x_1^\beta \Delta\bar{s}_1 + x_2^\beta \Delta\bar{s}_2) = s^\beta - s^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)(\partial s/\partial x_2)^\alpha_{p,\,T}. \qquad \text{(II.382)}$$

Нетрудно видеть, что полученное значение множителя при dT, согласно выражению (II.382), отвечает соответствующему множителю в уравнении Ван-дер-Ваальса (II.337). Аналогичным путем преобразуется и множитель $(x_1^\beta \Delta v_1 + x_2^\beta \Delta v_2)$ при dp в уравнении (II.367). В итоге оказывается, что уравнение (II.367) сводится целиком к уравнению Ван-дер-Ваальса (II.337). Учитывая доказанную эквивалентность уравнений (II.367) и (II.368), можно заключить, что наиболее отличное по форме уравнение Семенченко (II.368) также сводится к уравнению Ван-дер-Ваальса (II.337). Отсюда следует, что, несмотря на отмеченные различия в подходах при выводе принципа обратимого смещения равновесия в двух указанных группах работ, получаемые конечные результаты вполне адекватны. Это может служить подтверждением вывода о том, что между открытыми и закрытыми системами в термодинамическом отношении нет никакого различия. Они различаются лишь возможностями изменения своих составов, которые для открытых и закрытых систем подчинены различным условиям материальной изоляции [32, 118].

Неточности, допущенные в работе [114], рассматривались впоследствии авторами [103], которые также показали, что уравнение В.К.Семенченко является лишь модификацией уравнения Ван-дер-Ваальса.

Для многокомпонентных двухфазных систем метод Ван-дер-Ваальса и метод, основанный на анализе сродства, также приводит к одному и тому же результату.

Обобщая уравнение (II.367) на k-компонентную двухфазную смесь можем записать

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\beta \Delta\bar{s}_i^{\alpha\to\beta} dT - \sum_{i=1}^{k} x_i^\beta \Delta\bar{v}_i^{\alpha\to\beta} dp + \sum_{j=1}^{k-1}\sum_{i=1}^{k-1} (x_i^\beta - x_i^\alpha)\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j}\right)^\alpha_{p,\,T,\,x_k} \times$$

$$\times\, dx_j^\alpha = 0, \qquad \text{(II.383)}$$

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha \Delta\bar{s}_i^{\alpha\to\beta} dT - \sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha \Delta\bar{v}_i^{\alpha\to\beta} + \sum_{j=1}^{k-1}\sum_{i=1}^{k-1} (x_i^\beta - x_i^\alpha)\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j}\right)^\alpha_{p,\,T,\,x_k} \times$$

$$\times\, dx_j^\beta = 0.$$

Покажем далее, что эти уравнения адекватны соответствующим обобщенным дифференциальным уравнениям Ван-дер-Ваальса – Сторонкина (II.345). Например, при числе компонентов, равном трем, на основании (II.383) соответственно в переменных α-фазы будем иметь

$$(x_1^\beta \Delta\bar{s}^{\alpha\to\beta} + x_2^\beta \Delta\bar{s}_2^{\alpha\to\beta} + x_3^\beta \Delta\bar{s}_3^{\alpha\to\beta})\,dT - (x_1^\beta \Delta\bar{v}_1^{\alpha\to\beta} +$$

$$+ x_2^\beta \Delta\bar{v}_2^{\alpha\to\beta} + x_3^\beta \Delta\bar{v}_3^{\alpha\to\beta})\,dp + (x_1^\beta - x_1^\alpha)\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)^\alpha - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1}\right)^\alpha\right] \times$$

$$\times dx_1^\alpha + (x_2^\beta - x_2^\alpha)\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^\alpha - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^\alpha\right] dx_2^\alpha = 0 \qquad \text{(II.384)}$$

$$[s^\beta - s^\alpha - (x_1^\beta - x_1^\alpha)(\partial s/\partial x_1)^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)(\partial s/\partial x_2)^\alpha]\,dT -$$

$$- (v^\beta - v^\alpha - (x_1^\beta - x_1^\alpha)(\partial v/\partial x_1)^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)(\partial v/\partial x_2)^\alpha]\,dp + \qquad \text{(II.385)}$$

$$+ (x_1^\beta - x_1^\alpha)[(\partial^2 g/\partial x_1^2)^\alpha - (\partial^2 g/\partial x_1 \partial x_2)^\alpha]\,dx_1^\alpha + (x_2^\beta - x_2^\alpha) \times$$

$$\times [(\partial^2 g/\partial x_2^2) - (\partial^2 g/\partial x_1 \partial x_2)^\alpha]\,dx_2^\alpha = 0.$$

Уравнение (II.384) целиком сводится к соответствующему соотношению Ван-дер-Ваальса – Сторонкина (II.385). Преобразуем множители при dp и dT аналогично тому, как это было сделано для двухкомпонентной системы. Тогда

$$x_1^\beta(\bar{s}_1^\beta - s_1^\alpha) - x_1^\beta(\bar{s}_3^\beta - \bar{s}_3^\alpha) + x_2^\beta(\bar{s}_2^\beta - \bar{s}_2^\alpha) - x_2^\beta(\bar{s}_3^\beta - \bar{s}_3^\alpha) + \bar{s}_3^\beta -$$

$$- \bar{s}_3^\alpha = (s^\beta - s^\alpha - (x_1^\beta - x_1^\alpha)\left(\frac{\partial s}{\partial x_1}\right)^\alpha - (x_2^\beta - x_2^\alpha)\left(\frac{\partial s}{\partial x_2}\right)^\alpha. \qquad \text{(II.386)}$$

Так же можно преобразовать множитель и при dp. После соответствующих подстановок на основании уравнения (II.384) получим в итоге выражение (II.385), что и требовалось доказать.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод, развитый Ван-дер-Ваальсом и обобщенный А.В.Сторонкиным на многокомпонентные смеси [31, 32, 96], вполне корректен. Это удобный и универсальный метод, дающий реальные возможности для анализа гетерогенных равновесий.

11. Оценка теплот фазовых превращений в моно- и нонвариантных двухкомпонентных системах

В обобщенном дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса – Сторонкина (II.345) фигурирует величина $\bar{q}^{\alpha\to\beta}$ или $\bar{q}^{\beta\to\alpha}$, которая по физическому смыслу представляет собой дифференциальную мольную теплоту фазового превращения. Знание этой величины играет существенную роль в расчетах гетерогенных равновесий. Кроме того, располагая величиной $\bar{q}^{\alpha\to\beta}$, можно непосредственно на основе экспериментально построенных фазовых диаграмм строго рассчитывать характеристики структуры раствора [119] и, в частности, оценивать флуктуационные структурные факторы типа корреляции концентрация –концентрация, которая в длинноволновом пределе является среднеквадратичной флуктуацией концентрации. На основании изложенного можно заключить,

что корректная оценка дифференциальной мольной теплоты фазового превращения является важной физико-химической задачей.

Ниже рассмотрим возможность термодинамической оценки величин $q^{\alpha \to \beta}$ на основе экспериментально измеряемых термодинамических свойств компонентов и растворов и покажем, что в случае идеальных растворов расчет дифференциальной мольной теплоты фазового превращения по правилу аддитивности является строгим.

По определению [32, 96] для k-компонентной системы

$$\bar{q}^{\alpha \to \beta} = T\left[s^{\beta} - s^{\alpha} - \sum_{i=1}^{k-1} (x_i^{\beta} - x_i^{\alpha}) \left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)^{\alpha}_{p,\, T,\, x_j}\right], \qquad \text{(II.387)}$$

где $s = \sum_{i=1}^{k} x_i \bar{s}_i$;

$\bar{s}_i$ – парциальная мольная энтропия i-того компонента.

Используя общеизвестные термодинамические взаимосвязи [102, 117] нетрудно, убедиться, что парциальная мольная энтропия i-го компонента определяется выражением:

$$\bar{s}_i = s_i^{o} - R \ln a_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i}, \qquad \text{(II.388)}$$

где s_i^{o} – мольная энтропия i-го компонента в чистом виде.

Подставляя в (II.387), (II.388), получим

$$\bar{q}^{\alpha \to \beta} = T \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta}(s_i^{o\beta} - s_i^{o\alpha}) + \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta}(\mu_i^{M\alpha} - \mu_i^{M\beta}) - RT^2 \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \times$$

$$\times \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)^{\beta}_{p,\, x_i} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)^{\alpha}_{p,\, x_i}\right], \qquad \text{(II.389)}$$

где

$$\mu_i^{M} = RT \ln a_i. \qquad \text{(II.390)}$$

Из условия фазового равновесия

$$\mu_i^{M\alpha} - \mu_i^{M\beta} = 0 \qquad \text{(II.391)}$$

вытекает равенство

$$\mu_i^{M\alpha} - \mu_i^{M\beta} = \mu_i^{o\beta} - \mu_i^{o\alpha}, \qquad \text{(II.392)}$$

где μ_i^{M} – парциальная мольная энергия смешения Гиббса для i-того компонента, μ_i^{o} – химический потенциал чистого i-того компонента.

Отсюда, учитывая выражение [102, 117]

$$\mu_i^{o} = h_i^{o} - Ts_i^{o}, \qquad \text{(II.393)}$$

можем записать

$$\mu_i^{M\alpha} - \mu_i^{M\beta} = h_i^{o\beta} - h_i^{o\alpha} - T(s_i^{o\beta} - s_i^{o\alpha}), \qquad \text{(II.394)}$$

где h_i^o – мольная энтальпия чистого i-того компонента. С учетом (II.394) выражение (II.389) легко преобразуется к виду:

$$\bar{q}^{\alpha\to\beta} = \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)} - RT^2 \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \left[\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T} \right)_{p, x_i}^{\beta} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T} \right)_{p, x_i}^{\alpha} \right], \qquad \text{(II.395)}$$

где величина

$$\Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)} = h_i^{o\beta} - h_i^{o\alpha}. \qquad \text{(II.396)}$$

представляет собой изменение энтальпии чистого i-того вещества при переходе из α-фазы в β-фазу.

Принимая во внимание соотношение [117]

$$h_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T} \right)_{p, x_i}, \qquad \text{(II.397)}$$

представим выражение (II.395) в другой форме

$$\bar{q}^{\alpha\to\beta} = \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)} + \Delta H^{M\beta} - \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \bar{h}_i^{M\alpha}. \qquad \text{(II.398)}$$

Полученное уравнение (II.398) является термодинамически строгим, поскольку получено без каких-либо упрощающих допущений. Ясно, что при переходе к идеальным растворам избыточные величины стремятся к нулю и уравнение (II.398), принимает вид

$$\bar{q}^{\alpha\to\beta} = \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)}, \qquad \text{(II.399)}$$

т.е. в данном случае получается известное правило аддитивности, по которому оценку $\bar{q}^{\alpha\to\beta}$ делают приближенно. Соотношение (II.399) вытекает также непосредственно из (II.395), когда при переходе к идеальным растворам удовлетворяется условие $\gamma_i = 1$.

Пренебрегая температурной зависимостью функции $\Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)}$ в случае фазового превращения типа плавления, величину $\Delta h_i^{o(\alpha\to\beta)}$ можно приближенно приравнять теплоте плавления i-го вещества в точке плавления.

На основе сказанного можно заключить, что для модели идеального раствора соотношение (II.399) – термодинамически строгое. В этой связи отметим, что вывод о необходимости учета концентрационных коэффициентов распределения компонентов $k_i = x_i^{\beta}/x_i^{\alpha}$ в системах с идеальными растворами при вычислении дифференциальных мольных теплот фазовых превращений $\bar{q}^{\alpha\to\beta}$, согласно формуле

$$\vec{q}^{\alpha \to \beta} = \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \Delta h_i^{o\,(\alpha \to \beta)} - RT \sum_{i=1}^{k} x_i^{\beta} \ln k_i \qquad \text{(II.400)}$$

следует признать некорректным. Вывод сделан в работе [120] на основе анализа соотношения (II.387). Неточность, допущенная в работе [120], заключается в том, что автор распространяет равенство

$$T(s_i^{o\,\beta} - s_i^{o\,\alpha}) = \Delta h_i^{o\,(\alpha \to \beta)} \qquad \text{(II.401)}$$

на любую температуру вдоль кривой моновариантного равновесия, в то время как в соответствии с уравнениями (II.392) и (II.395) указанная термодинамическая взаимосвязь строго выполняется только при температуре равновесного перехода чистого вещества i из α-фазы в β-фазу, т.е. при соблюдении равенства

$$\mu_i^{o\,\alpha} = \mu_i^{o\,\beta}. \qquad \text{(II.402)}$$

Ясно, что это равенство соответствует нонвариантному превращению в однокомпонентной системе либо в точечной фазе (например, плавлению или полиморфному переходу α-фазы в β-фазу).

Таким образом, из анализа соотношений (II.395) и (II.398) следует, что для оценки дифференциальной мольной теплоты фазового превращения в моновариантной многокомпонентной системе, помимо равновесного состава фаз, необходимо знать энтальпии h_i^{o} компонентов в чистом виде и температурную зависимость их коэффициентов активностей или интегральные и парциальные мольные теплоты смешения в сосуществующих фазах. Величины h_i^{o} приведены в фундаментальных справочниках по термическим константам веществ, а значения $(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i}$ или ΔH^{M}, $\bar{h}_i^{M}$ получают экспериментально или расчетным способом на основе модельных представлений термодинамики растворов.

Уравнение, позволяющее оценить изменение энтальпии при фазовом процессе типа

$$\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma \qquad \text{(II.403)}$$

в нонвариантной двухкомпонентной системе при постоянном давлении, получено А.Л.Удовским [121, 122] в виде

$$\Delta H = T \frac{x^{\beta} - x^{\gamma}}{x^{\beta} - x^{\alpha}} (x^{\alpha} - x^{\gamma}) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{p,\,T}^{\alpha} \left[\left(\frac{\partial x^{\gamma}}{\partial T}\right)_{p,\,\beta} - \left(\frac{\partial x^{\gamma}}{\partial T}\right)_{p,\,\alpha}\right]. \qquad \text{(II.404)}$$

Из этой формулы следует, что изменение энтальпии при фазовом процессе (II.403) в двухкомпонентной трехфазной системе при p = = const определяется через составы сосуществующих трех фаз (α, β, γ), вторую производную энергии Гиббса, относящуюся к общей фазе (γ), по концентрации независимого компонента и касательной к кривым моновариантных двухфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ в точке (x^{γ}, T_H), принадлежащей трехфазной конноде.

Применительно к процессу плавления эвтектического двухкомпонентного сплава соотношение (II.404) позволяет рассчитать теплоту, которая поглощается этим сплавом при плавлении, когда он переходит из двухфазного ($\alpha + \beta$)-состояния в однофазное жидкое состояние при постоянной температуре $T_э$ или, наоборот, теплоту, которая выделяется при кристаллизации эвтектического расплава при постоянной температуре $T_э$. Оба рассматриваемых процесса совместимы с условиями трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе. С практической точки зрения легкоплавкие эвтектические сплавы представляют интерес как аккумуляторы тепловой энергии [123].

В случае (k + 1)-фазной k-компонентной системы соотношение, аналогичное (II.404) приобретает вид [124]:

$$\Delta H = T\frac{D(1\ldots o\ldots r)}{D(1\ldots i\ldots r)}(\vec{x}^{\,i} - \vec{x}^{\,o})g^{o}\left[\left(\frac{\partial \vec{x}^{\,o}}{dT}\right)_{p,\,\alpha} - \left(\frac{dx^{o}}{dT}\right)_{p,\,i}\right]. \quad \text{(II.405)}$$

где верхний индекс "о" принадлежит общей фазе, индексы i и α относятся к сосуществующим фазам, g^{o} – оператор, соответствующий матрице, образованной вторыми производными энергии Гиббса общей фазы по ее составу, $(d\vec{x}/dT)_p$ – любые два касательных вектора к кривым моновариантных равновесий, проходящих через фигуративную точку общей фазы, отношение определителей $D(1, \ldots o \ldots k)/D(1 \ldots i \ldots k)$ эквивалентно стехиометрическому коэффициенту (m^i) фазы i в уравнении фазовой реакции. Стехиометрические коэффициенты m выражаются через составы сосуществующих фаз системы с помощью условия сохранения массы каждого компонента в фазовом процессе вида

$$x_j^1 m^1 + x_j^2 m^2 + \ldots + x_j^k m^k = x_j^o, \quad \text{(II.406)}$$

где j – индекс компонента.

Глава III
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. Общие представления о диаграммах состояния. Зависимость энергии Гиббса от температуры, давления и концентрации

При анализе равновесия фаз в гетерогенных системах конечной целью является установление строгих взаимосвязей между параметрами, характеризующими состояние системы. Зная зависимость между параметрами состояния, можно не только определить состояние равновесия гетерогенной системы, но и предсказать характер фазовых превращений при изменении температуры, давления и концентрации в определенном направлении.

Как известно, начиная с работ Дж. Гиббса, в термодинамике гетерогенных систем, наряду с аналитическим, широко используют геометри-

ческий метод. Графическое представление гетерогенных процессов и равновесий, основанное на строгих закономерностях, отличается большой наглядностью и позволяет охватить предмет исследования в целом. В результате появился самостоятельный раздел термодинамики, получивший название геометрической термодинамики [125–127].

Графическое изображение изменения характеристических термодинамических функций в зависимости от параметров состояния и установление на этой основе закономерных графических соотношений между ними лежит в основе учения о диаграммах состояния гетерогенных систем.

Как известно, установить вид уравнений состояния (особенно для конденсированных систем) трудно, кроме того, без дополнительных данных их недостаточно для полной характеристики термодинамического состояния системы [32]. Поэтому экспериментальное и теоретическое построение диаграмм состояния является главным, если не единственным, путем в решении проблемы описания гетерогенных равновесий при анализе реальных систем. Диаграмма состояния служит рабочим инструментом для технологов при определении направленности процессов, связанных с фазовыми переходами, выборе режимов термической обработки материалов, оптимальных составов сплавов для определенного целевого назначения и т.п. Большое значение имеют диаграммы состояния в таких важнейших областях, как материаловедение, галургия, нефтепереработка, химическая технология и т.д. Определяя роль диаграммы состояния, Н.С.Курнаков [128] отмечал, что все детали процесса химического взаимодействия, например, появление новых фаз и определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находят точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе поверхностей, линий и точек, который образует химическую диаграмму.

Вскрывая общие связи в сочетании отдельных элементов диаграммы, можно придать языку химической диаграммы стройную систему, благодаря которой ее чтение и использование при изучении химического взаимодействия между компонентами утрачивают кажущуюся сложность [129].

Диаграмма состояния аккумулирует в себе также обширную термодинамическую информацию, извлечение которой возможно на основе сочетания графического и аналитического методов химической термодинамики. В отличие от любых других диаграмм, изображающих зависимость между какими-либо величинами с помощью кривых или поверхностей, в диаграммах состояния каждая точка независимо от места ее расположения имеет физический смысл, так как отражает определенное состояние системы [127].

Диаграмма состояния дает ответ на вопрос о том, сколько и какие конкретно фазы образуют систему при данных значениях параметров состояния.

В соответствии с выбором температуры, давления и концентрации как основных параметров состояния гетерогенной системы мы однозначно

приходим к выбору энергии Гиббса в качестве основной термодинамической функции, ее характеризующей.

Если рассматривать однокомпонентную систему, то, очевидно, энергия Гиббса будет функцией только двух параметров состояния — температуры и давления

$$G = \varphi(T, p). \tag{III.1}$$

Общий характер зависимости энергии Гиббса от температуры и давления определяется непосредственно значениями соответствующих производных из уравнений (I.107) и (I.108). Из этих выражений следует, что энергия Гиббса с ростом температуры убывает и мерой уменьшения ее при нагревании системы служит энтропия при постоянных давлении и концентрации. Увеличение давления приводит к возрастанию энергии Гиббса, а мерой роста ее в этом случае является объем при постоянных температуре и концентрации. Кривизна кривой температурной зависимости энергии Гиббса определяется знаком второй производной. Из выражения (I.107) имеем

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_{p,\, x_i} = -(\partial S/\partial T)_{p,\, x_i}. \tag{III.2}$$

Учитывая, что при нагревании системы энтропия всегда возрастает, получим

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_{p,\, x_i} < 0. \tag{III.3}$$

Следовательно, кривая температурной зависимости обращена вогнутостью к оси абсцисс. Точно так же, дифференцируя выражение (I.108), найдем

$$(\partial^2 G/\partial p^2)_{T,\, x_i} = (\partial V/\partial p)_{T,\, x_i}. \tag{III.4}$$

Учитывая, что с ростом давления объем всегда уменьшается и, следовательно, производная $(\partial V/\partial p)_{T,\, x_i}$ отрицательна, получим

$$(\partial^2 G/\partial p^2)_{T,\, x_i} < 0. \tag{III.5}$$

Следовательно, зависимость энергии Гиббса от давления также обращена вогнутостью к оси абсцисс.

Данные, представленные на рис. 10, иллюстрируют изменение энергии Гиббса в зависимости от соответствующего параметра состояния при неизменных остальных параметрах. Особое значение в теории диаграмм состояния имеет температурная зависимость G, поскольку графическое толкование этой зависимости для совокупности фаз данной системы дает непосредственное и наглядное представление о фазовых переходах типа плавления или кипения.

Если снова обратиться к однокомпонентной системе, то анализ относительного расположения кривых энергии Гиббса для твердой и жидкой

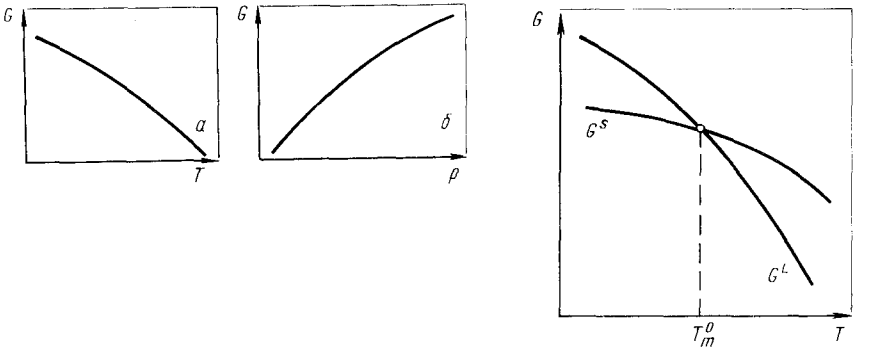


Рис. 10. Зависимость энергии Гиббса:
а – от температуры, $p = \text{const}$; *б* – от давления, $T = \text{const}$

Рис. 11. Относительное расположение кривых температурной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз для однокомпонентной системы

фаз дает, во-первых, отчетливое представление о температуре плавления, а, во-вторых, графически наглядно и совершенно однозначно иллюстрирует условие равновесия.

В самом деле, при температурах ниже температуры плавления в соответствии с критерием устойчивости стабильна твердая фаза и, следовательно, ее энергия Гиббса должна быть ниже по сравнению с жидкой фазой. При нагревании выше температуры плавления наблюдается обратная картина и, следовательно, в момент плавления кривые $G^L = f(T)$ и $G^S = f(T)$ должны пересекаться (рис. 11).

Вполне очевидно, что точка пересечения отвечает температуре фазового перехода, например плавления. На основе рис. 11 непосредственно можно записать условие двухфазного равновесия для индивидуального вещества:

$$G^S = G^L \ldots . \qquad \text{(III.6)}$$

Обоснованный выше характер кривых зависимости энергии Гиббса от температуры доказан совершенно однозначно по знаку второй производной (III.3). Тем не менее в ряде учебников и монографий по материаловедению кривые $G = f(T)$ или $F = f(T)$ часто представляют неверно: выпуклостью к оси абсцисс. Учитывая широкую распространенность этой ошибки, И.И.Новиков особо обсудил этот вопрос [130]. Кроме того, правильное толкование характера температурной зависимости энергий Гиббса и Гельмгольца содержится во многих руководствах по химической термодинамике и фазовым равновесиям (например, [128, 131, 132] и др.).

Рассмотрим концентрационную зависимость энергии Гиббса. Общий характер этой зависимости вытекает непосредственно из критерия устойчивости относительно непрерывного изменения состояния системы. Фи-

зическая картина устойчивости данного состояния фазы относительно примыкающих состояний описана в общем виде в гл. II. Чтобы подойти к обоснованию характера концентрационной зависимости энергии Гиббса необходимо конкретизировать выражение для критерия устойчивости.

Из анализа критерия устойчивости фаз относительно образования внутри них новых фаз в форме аналогичной (II.147) с учетом уравнения (II.20) вытекает условие устойчивости данного состояния относительно всех возможных примыкающих состояний в виде неравенства

$$(G'' - G') + (T'' - T')S'' - (p'' - p')V'' - \mu_1'(n_1'' - n_1') - \ldots - \mu_k' \times$$
$$\times (n_k'' - n_k') > 0,$$

где одним штрихом обозначено состояние, анализируемое на устойчивость, а двумя штрихами – примыкающее состояние. При постоянных температуре и давлении это неравенство приобретает вид:

$$(\Delta G - \sum_{i=1}^{k} \mu_i' \Delta n_i) > 0. \qquad \text{(III.7)}$$

В то же время

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i' \Delta n_i + 1/2(\delta^2 G)_{p,\,T} + \ldots . \qquad \text{(III.8)}$$

Подставляя уравнение (III.8) в выражение (III.7), получим соотношение, аналогичное (II.178),

$$(\delta^2 G)_{p,\,T} > 0. \qquad \text{(III.9)}$$

Рассматривая энергию Гиббса как функцию молярных долей компонентов, можно неравенство (III.9) представить в следующей форме:

$$[\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=1}^{k-1} (\partial^2 G/\partial x_i \partial x_j)\delta x_i \delta x_j]_{p,\,T} > 0. \qquad \text{(III.10)}$$

Из неравенства (III.10), согласно теореме Сильвестра, вытекает следующее выражение

$$\Delta_{k-1} \equiv \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \ldots & G_{1,k-1} \\ G_{21} & G_{22} & \ldots & G_{2,k-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ G_{k-1,1} & G_{k-1,2} & \ldots & G_{k-1,k-1} \end{vmatrix} > 0. \qquad \text{(III.11)}$$

Отсюда для тройной системы получим неравенство

$$\Delta_2 \equiv \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{vmatrix} > 0; \qquad \text{(III.12)}$$

для двойной системы

$$\Delta_1 \equiv G_{11} > 0. \qquad \text{(III.13)}$$

В выражениях (III.11) – (III.13)

$$G_{ij} \equiv \partial^2 G/\partial x_i \partial x_j . \qquad \text{(III.14)}$$

Учитывая произвольную нумерацию компонентов, можно записать

$$G_{ii} > 0. \qquad \text{(III.15)}$$

Исходя из сказанного и, в частности, опираясь на критерий устойчивости в форме (III.10), можно сделать общее заключение о том, что поверхность энергии Гиббса, отвечающая устойчивым относительно непрерывных изменений состояниям, должна быть выпуклой относительно осей концентраций.

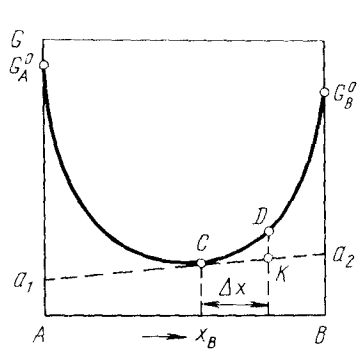
На основе сделанного заключения, фиксируя параметры состояния T и p для двухкомпонентной гомогенной системы, можно представить общий характер концентрационной зависимости энергии Гиббса (рис. 12). Обоснование вида этой важнейшей зависимости будет законченным, если мы конкретизируем характер ее кривизны и объясним, как она соприкасается с ординатами компонентов A и B.

Пусть точки C и D отвечают двум состояниям, являющимся примыкающими и отличаются одна от другой по концентрации на величину Δx. Проведем касательную $a_1 - a_2$ к кривой $G = f(x)$ в точке C. Тогда величина отрезка DK может быть определена из уравнения

$$\overline{DK} = (G + \Delta G) - [G + (\partial G/\partial x)\Delta x]; \qquad \text{(III.16)}$$

$$\overline{DK} = 1/2(\partial^2 G/\partial x^2)(\Delta x)^2 + \ldots \qquad \text{(III.17)}$$

Согласно условию устойчивости (III.10), величина отрезка DK должна быть положительной. Отсюда следует вывод, что кривая концентра-



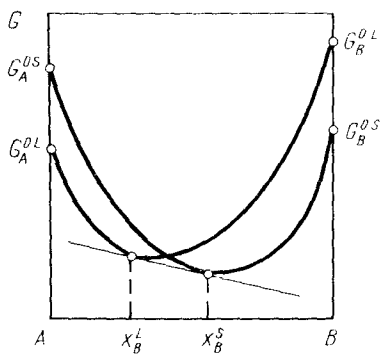


Рис. 12. К обоснованию характера концентрационной зависимости энергии Гиббса гомогенной фазы в двухкомпонентной системе при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

Рис. 13. К обоснованию двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе ($T = T_1$) методом геометрической термодинамики

ционной зависимости энергии Гиббса в окрестности точки C должна быть обращена выпуклостью к оси составов, если точка C отвечает устойчивому относительно непрерывных изменений состоянию.

При этом важно подчеркнуть, что оба примыкающих состояния устойчивы. Аналогичное заключение можно сделать на основании представления об изменении энергии Гиббса при нарушении однородности фазы. В самом деле, если бы компоненты данной системы не растворялись один в другом, а образовывали механическую смесь, то энергия Гиббса этой смеси определялась бы по правилу аддитивности. В случае образования этими же компонентами однородной устойчивости фазы (что задается по условию) всякое нарушение однородности будет приводить к повышению энергии Гиббса. Следовательно, вся кривая должна быть обращена выпуклостью к оси составов.

О сопряжении рассматриваемой кривой с ординатами A и B можно судить по изменению угла наклона касательной к зависимости $G = f(x)$ по мере приближения к чистым компонентам. Согласно определению, данному в гл. II [уравнение (II.39)], нетрудно заключить, что тангенс угла наклона касательной к кривой энергии Гиббса (рис. 12) есть разность химических потенциалов между вторым и первым компонентами в фазе данного состава, т.е.

$$\mathrm{tg}\alpha = (\partial G/\partial x_B)_{p,\,T} = \mu_B - \mu_A = \Delta\mu. \qquad \text{(III.18)}$$

Тогда из выражения для химического потенциала раствора в простейшем случае

$$\Delta\mu = \Delta\mu^{\circ} + RT\ln(x_B/x_A). \qquad \text{(III.19)}$$

$$\text{При } x_B \to 0;\ \ln(x_B/x_A) \to -\infty,\ \Delta\mu \to -\infty. \qquad \text{(III.20)}$$

Отсюда на основании выражений (III.18) и (III.19)

$$\mathrm{tg}\alpha \to -\infty;\ \alpha \to 90^{\circ}. \qquad \text{(III.21)}$$

Это значит, что кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса по мере приближения к ординате A стремится совпасть с ней, а в момент достижения касается ординаты в точке, отвечающей значению G для чистого компонента A при данных значениях давления и температуры.

Применяя аналогичные рассуждения к компоненту B, приходим к такому же заключению.

Таким образом, общий характер концентрационной зависимости энергии Гиббса установлен совершенно однозначно. Эта зависимость в сочетании с температурной зависимостью G (см. рис. 10) позволяет прогнозировать возможные варианты характера фазового равновесия в двухкомпонентных системах.

Взаимосвязь тангенса угла наклона касательной к кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса с химическими потенциалами компонентов в форме (III.18) дает основание для геометрического обоснования условия равновесия фаз в двухкомпонентной системе.

Покажем, что, проведя общую касательную к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса сосуществующих фаз, можно установить их равновесные составы. Рассмотрим двухкомпонентную систему A–B, в которой при некоторой температуре T_1 в равновесии находятся жидкая L и твердая S-фазы. Очевидно, каждая из фаз характеризуется собственной кривой зависимости энергии Гиббса от состава (рис. 13). Условием проведения общей касательной к двум кривым является, во-первых, равенство угловых коэффициентов в точках касания, а во-вторых, принадлежность точек касания одной и той же прямой. Учитывая характер рассматриваемой фундаментальной зависимости, первое условие можно записать в виде

$$(\partial G/\partial x_B)^L_{p,\,T} = (\partial G/\partial x_B)^S_{p,\,T}. \qquad \text{(III.22)}$$

Это условие является необходимым, но недостаточным, так как касательные к двум кривым могут иметь одинаковый наклон на разных уровнях, т.е. точки касания могут не принадлежать одной и той же прямой. Поэтому, помимо равенства угловых коэффициентов, необходимо записать условие принадлежности точек касания к одной и той же прямой (см. рис. 13). Очевидно, таким условием является

$$G^L = G^S - (x^S_B - x^L_B)\,(\partial G/\partial x_B)_{p,\,T}. \qquad \text{(III.23)}$$

После некоторых преобразований с учетом выражения (III.22) получим

$$G^L - x^L_B\,(\partial G/\partial x_B)^L_{p,\,T} = G^S - x^S_B\,(\partial G/\partial x_B)^S_{p,\,T}. \qquad \text{(III.24)}$$

Отсюда, принимая во внимание соотношения (II.37) и (II.38), находим

$$\mu^L_A = \mu^S_A. \qquad \text{(III.25)}$$

Выбрав в качестве независимой переменной концентрацию компонента A и повторяя ход приведенных рассуждений, можем записать

$$G^L - x^L_A\,(\partial G/\partial x_A)^L_{p,\,T} = G^S - x^S_A\,(\partial G/\partial x_A)^S_{p,\,T}. \qquad \text{(III.26)}$$

или

$$\mu^L_B = \mu^S_B. \qquad \text{(III.27)}$$

В выражениях (III.25) и (III.27) отражено выполнение условий равновесия твердой и жидкой фаз при данных температуре и давлении. Следовательно, проведение общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса является геометрической интерпретацией условия фазового равновесия и позволяет однозначно фиксировать составы сосуществующих фаз. Установленное геометрическое условие равновесия широко используют на практике при определении возможных видов равновесия в двухкомпонентных системах. Отрезок общей ка-

сательной, заключенный между концентрациями равновесных фаз, является коннодой, а ее проекция на плоскость $T-x$ преобразуется в отрезок прямой, соединяющей координаты фигуративных точек, символизирующих сосуществующие при данных условиях фазы.

Если рассматривать зависимость энергии Гиббса в двухкомпонентной системе для каждой фазы отдельно (одновременно от состава и от температуры), то, очевидно, эта зависимость будет представлять собой поверхность в виде желоба, обращенного выпуклостью к плоскости $T-x$. Отметим, что линии пересечения этого желоба с ограничивающими плоскостями $G-T$ для компонентов A и B являются кривыми температурной зависимости энергии Гиббса этих компонентов, аналогичными показанным на рис. 10.

При рассмотрении двух кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса в изотермическом сечении имеем картину, показанную на рис. 13. Проводя общую касательную, с учетом того, что значения энергии Гиббса вдоль касательной всюду ниже энергии Гиббса каждой из фаз, заключаем, что в указанном интервале при данных значениях температуры и давления устойчивой является смесь равновесных фаз, и энергия Гиббса определяется по правилу аддитивности. При закреплении давления для двухкомпонентных систем в качестве параметров состояния, определяющих характер фазовой диаграммы на плоскости, остаются температура и концентрация. Фиксируя один из этих параметров, получаем возможность установить четкую зависимость энергии Гиббса от другого параметра. Анализ относительного расположения этих зависимостей для различных фаз позволит установить характер фазового равновесия в системе.

2. Обоснование основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем методом геометрической термодинамики

Двухфазное и трехфазное равновесия в однокомпонентной системе

Принцип установления характера фазового равновесия на основе приведенных выше температурной, барической и концентрационной зависимостей энергии Гиббса сводится к установлению фиксированного положения фигуративных точек с координатами равновесно сосуществующих фаз и соответствующих кривых на фазовой диаграмме.

Рассмотрим вначале однокомпонентную систему.

Полагая равновесие двухфазным (например, равновесие в точке плавления), в числе прочих имеем условие равновесия в виде (III.6). На основании равенства (III.1) получим

$$G^L = \varphi'(T, p); \quad G^S = \varphi''(T, p). \tag{III.28}$$

Решая совместно уравнения (III.28) с учетом выражения (III.6) найдем

$$\Phi(T, p) = 0. \tag{III.29}$$

Уравнение (III.29) представляет цилиндрическую поверхность, на которой лежит кривая $a_1 - a_2$ пересечения поверхностей G^L и G^S (рис. 14,

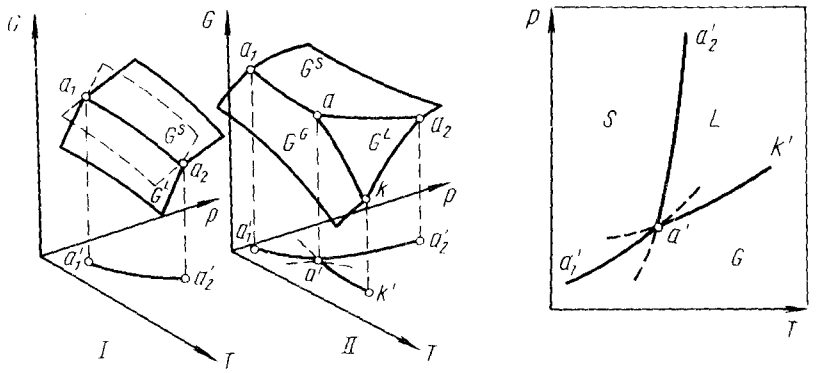


Рис. 14. К обоснованию диаграммы состояния однокомпонентной системы с помощью поверхностей энергии Гиббса твердой, жидкой и газообразной фаз: *I* – равновесие твердой и жидкой фаз; *II* – возможные двухфазные и трехфазные равновесия

Рис. 15. Диаграмма состояния однокомпонентной системы в координатах $p - T$

I). При проектировании кривой на плоскость получается линия $a_1' - a_2'$, положение которой в системе координат $G - T - p$ определяется как

$$\Phi(T, p) = 0; \quad G = 0. \tag{III.30}$$

Положение той же линии в координатах $p-T$ можно представить уравнением

$$p = f(T). \tag{III.31}$$

Следовательно, линия $a_1' - a_2'$ является одновременно графическим изображением уравнения (III.30) и проекцией линии пересечения поверхностей G^S и G^L на плоскость $p-T$. Для трех фаз однокомпонентной системы получаем (рис. 14, *II*) пересечение трех поверхностей энергии Гиббса соответственно жидкой, твердой и паровой фаз. Следы пересечения проектируются на плоскость $p-T$.

Если теперь представить отдельно результат указанного построения (рис. 15), то полученная диаграмма, которую собственно и называют диаграммой состояния, будет характеризовать фазовые взаимоотношения в однокомпонентной системе при различных значениях параметров состояния. Вполне очевидно, что данная диаграмма, хотя и не дает точного представления о характере изменения самой функции Гиббса при изменении состояния системы, однако ее связь с энергией Гиббса отчетливо прослеживается на основе описанных построений.

Таким образом, на диаграмме состояния отражена связь между параметрами состояния (температурой и давлением) при одновременной связи их с изменением функции состояния, характеризующей фазы, образующие систему и их взаимные переходы. Областям существования

фаз L, G и S на диаграмме состояния, т.е. однофазным областям, отвечают соответствующие поверхности на рис. 14, *II*, линиям совместного существования попарно твердой и паровой $a'_1 - a'$, жидкой и паровой $a' - k'$, жидкой и твердой фаз $a' - a'_2$ отвечают линии пересечения поверхностей G^S и G^G, G^L и G^G, G^L и G^S соответственно. Точке совместного существования трех фаз L, S и G (иначе тройной точке) отвечает общая точка трех поверхностей G^S, G^L и G^G на рис. 14, *II*, для которой

$$G^S = G^L = G^G. \qquad \text{(III.33)}$$

Установить положение двухфазных и трехфазного равновесий на диаграмме состояния однокомпонентной системы можно, анализируя относительное расположение кривых температурной (барической) зависимости энергии Гиббса твердой, жидкой и паровой фаз при закреплении соответственно давления (температуры).

В соответствии с условием трехфазного равновесия в однокомпонентной системе (III.32) при давлении p^*, отвечающем давлению в тройной точке, кривые температурной зависимости энергии Гиббса твердой, жидкой и паровой фаз все пересекутся в одной точке при температуре T^* (рис. 16, *б*). Проектируя эту точку на плоскость $p-T$ до пересечения с изобарой p^*, получим строго фиксированное положение тройной точки на диаграмме состояния (рис. 16, *а*). В соответствии с условиями моновариантных равновесий $G \rightleftharpoons S$, $S \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons G$ вида (III.6) кривые температурной зависимости энергии Гиббса при давлениях p_I и p_{II} (рис. 16, *а*) ($p_{II} > p^* > p_I$) для трех рассматриваемых фаз пересекутся при определенных температурах (рис. 16, *в* и *г*). Проектируя точки пересечения на плоскость $p-T$ к соответствующим линиям изобар p_I и p_{II}, мы тем самым установим фиксированное положение фигуративных точек на линиях соответствующих моновариантных равновесий (рис. 16, *а*). Аналогичные построения можно

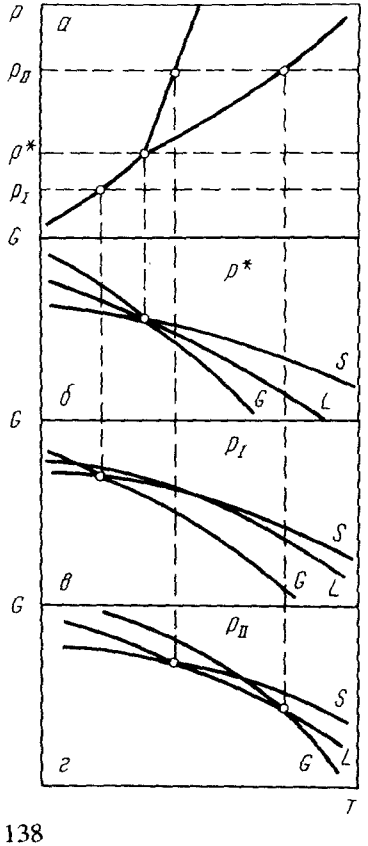


Рис. 16. Определение координат двухфазного и трехфазного равновесий в однокомпонентной системе с помощью кривых температурной зависимости энергии Гиббса твердой, жидкой и газообразной фаз при фиксированных значениях давления

проводить, при постоянной температуре используя барическую зависимость энергии Гиббса. Рассмотренная картина вытекает непосредственно из общей трехмерной зависимости энергии Гиббса от параметров состояния.

Двухфазные и трехфазные равновесия в двухкомпонентных системах

При переходе к многокомпонентным системам в качестве параметров состояния, помимо температуры и давления, фигурируют также соответствующие концентрации. При этом картина, хотя и усложняется, но не меняется принципиально. Точно так же, как и в случае однокомпонентной системы, в более сложных системах можно перейти от пространственной диаграммы, характеризующей зависимость энергии Гиббса от каких-либо двух параметров состояния (остальные принимают постоянными), к плоской диаграмме состояния в координатах $T - x$, $p - x$ и $p - T$ (x – концентрация одного из компонентов). Принципиальная схема построения и перехода к указанным диаграммам дана в работах Д.А. Петрова [129], В.П. Зломанова [133] и др.

Двухкомпонентная система, в принципе, должна изображаться в трехмерном пространстве при использовании в качестве переменных температуры, давления и концентрации одного из компонентов, поскольку концентрация второго компонента определяется из уравнения связи вида (I. 2).

На рис. 17 представлена принципиальная схема установления положения координат фигуративных точек, соответствующих равновесно сосуществующим фазам в двухкомпонентной двухфазной системе. Допустим, что $T_B^o > T_A^o$. Определим составы равновесных фаз при температуре T_1, которая занимает некоторое промежуточное положение между температурами T_A^o и T_B^o.

Отметим вертикальной линией положение этой температуры на графике температурной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз для компонентов A и B (рис. 17, *а*). При пересечении кривых L_A,

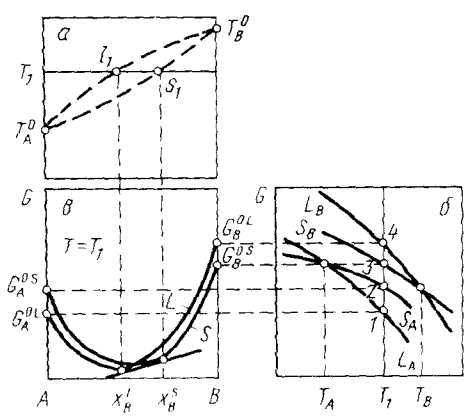


Рис. 17. Принципиальная схема установления координат равновесно сосуществующих фаз в двухкомпонентной системе при заданных температуре и давлении

S_A, S_B, L_B с вертикалью T_1 фиксируются точки $1 - 4$, определяющие значения энергии Гиббса жидкой и твердой фаз компонентов A и B. Перенося эти значения на соответствующие ординаты графика концентрационной зависимости энергии Гиббса (рис. 17, *в*), мы тем самым определяем крайние или опорные точки G_A^{oL} и G_A^{oS}, а также G_B^{oS} и G_B^{oL} этой зависимости для температуры T_1.

Далее, учитывая общий характер концентрационной зависимости энергии Гиббса, согласно рис. 12 соединяем соответствующими кривыми попарно точки G_A^{oL} и G_B^{oL}, а также G_A^{oS} и G_B^{oS}. В итоге имеем две пересекающиеся кривые концентрационной зависимости энергии Гиббса для жидкой и твердой фаз соответственно, проводя к которым общую касательную, получаем составы x_B^L и x_B^S жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре T_1. Чтобы получить соответствующие сопряженные точки на диаграмме состояния $T - x$, необходимо эти составы спроектировать на горизонталь T_1, обозначенную на рис. 17, *в*. Таким образом, зафиксированные положения фигуративных точек l_1 и s_1 символизируют состояние сопряженных жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре T_1.

Аналогично приведенному для любой температуры в интервале между T_A^o и T_B^o можно найти соответствующую пару сопряженных точек. Соединяя общими кривыми все l_i и s_i и замыкая их в точках T_A^o и T_B^o, получим простейший вариант фазовой диаграммы, характеризующей равновесие только двух фаз (рис. 18). Если равновесными фазами являются жидкая (L) и твердая (α) фазы, то данная диаграмма состояния характеризует равновесие системы, в которой образуются непрерывные ряды твердых и жидких растворов. Аналогичная картина характерна и для системы жидкость – пар.

Кривую, соединяющую все точки l_i и отвечающую температурам начала выделения твердой фазы из жидкой (кристаллизации) при охлаждении, принято называть кривой ликвидуса. Соответственно кривую, объединяющую все точки s_i на рис. 17, *в* и отвечающую температурам конца процесса преобразования жидкой фазы в твердую при охлаждении или началу выделения жидкой фазы из данной твердой (плавлению) при нагревании, называют кривой солидуса.

Приведенные формулировки для рассматриваемой системы являются строгими. Однако система, представленная на рис. 17 или 18, – простейшая и характеризуется единственной ветвью ликвидуса и единственной ветвью солидуса. Применительно к более сложным системам, которые будут рассмотрены ниже, указанные формулировки носят частный характер, поскольку ничего не говорят о границах кривых. Между тем эти границы определяются пределами применимости соответствующего частного уравнения фазы. В этой связи в работе [32] дано более строгое определение кривых ликвидуса. Под этими кривыми понимают ветви диаграммы температуры начала кристаллизации, которым отвечают различные частные уравнения фаз. Такое определение тесно увязано со строгим термодинамическим определением понятия фазы и является общим.

Рассмотренный вариант фазовой диаграммы (рис. 18) включает типичное двухфазное равновесие, которое характерно и для многих других систем и фигурирует в них в качестве обязательного элемента. В дальнейшем мы будем этот случай фазового равновесия связывать с переходом из жидкого состояния в твердое или наоборот, поскольку речь пойдет о конденсированных системах.

В конденсированных системах, помимо описанного важнейшего вида равновесия между жидкой и твердой фазами, возможно существование равновесия между двумя жидкими либо между двумя твердыми фазами в случае разрыва растворимости. Путь установления положения координат равновесных фаз на диаграмме $T - x$ остается тем же, что и в случае равновесия между жидкой и твердой фазами.

На рис. 19 схематически показано, как фиксируются координаты равновесных фаз α_1 и α_2, которые могут быть соответственно жидкими или твердыми. При этом в связи с неустойчивостью однородного раствора в интервале концентраций $x_{\alpha_1} - x_{\alpha_2}$ на кривой зависимости энергии Гиббса от состава появляется максимум и одновременно два минимума. И в данном случае основной прием определения составов равновесных фаз при температуре T_1 сводится к проведению общей касательной к кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса. Это графическое выполнение условия термодинамического равновесия гетерогенной системы в форме равенства химических потенциалов данного компонента в каждой из сосуществующих фаз.

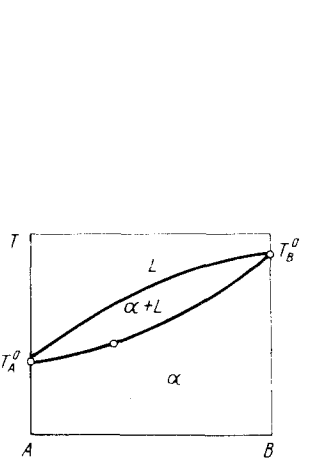


Рис. 18. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы при взаимной неограниченной растворимости в твердом и жидком состоянии

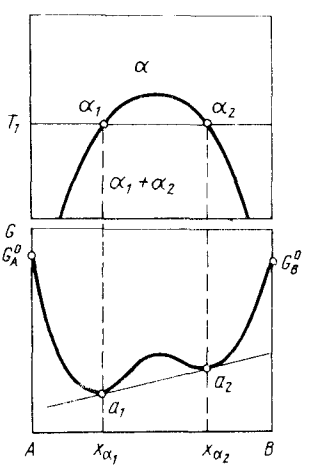


Рис. 19. Концентрационная зависимость энергии Гиббса в двухкомпонентной системе при расслаивании в твердом или жидком состоянии

Таким образом, нами рассмотрены основные виды двухфазных равновесий в гетерогенной конденсированной системе. Если рассматривать варианты фазовых равновесий, которые можно термодинамически сконструировать в двухкомпонентной системе, то их, в принципе, может быть достаточно много, особенно при условии, что один или оба компонента имеют по несколько полиморфных превращений. Такие варианты подробно рассмотрены в работе [129] и принципиально ничего нового по сравнению с рассмотренными видами двухфазных равновесий не дают.

Рассмотрение фазовой диаграммы типа приведенной на рис. 18 показывает, что добавление компонента B к компоненту A приводит к увеличению температуры плавления последнего, тогда как добавление A к B, наоборот, снижает его температуру плавления.

Причины того или иного характера изменения температуры плавления при добавлении одного компонента к другому заключаются в особенностях межатомного взаимодействия. Однако если известна направленность взаимного влияния компонентов на температуру их плавления и известно, что равновесие в системе двухфазное, то можно совершенно четко, пользуясь описанным методом, показать характер фазовой диаграммы.

Применив правило фаз Гиббса к двухкомпонентной системе при постоянном давлении, увидим, что максимальное число фаз, одновременно участвующих в равновесии, равно трем. Это ограничивает число возможных трехфазных равновесий по следующим соображениям. При любом фазовом превращении в r-фазной системе число превращающихся фаз может быть равно $1, 2, \ldots, r-1$, а число образующихся – соответственно $r-1, r-2, \ldots, 2, 1$. Очевидно, в трехфазной системе могут быть максимум две превращающиеся фазы, чему отвечает одна образующая фаза. Соответственно и образующихся фаз может быть максимум две, чему соответствует только одна превращающаяся фаза. В двухкомпонентной системе, образованной неизоморфными компонентами, возможными фазами являются твердые растворы α и β, образующиеся на основе кристаллической решетки компонентов A и B соответственно, а также жидкий раствор L. Тогда, очевидно, в соответствии с изложенным относительно числа и характера возможных трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе можно записать

$$L \rightleftharpoons \alpha + \beta; \qquad \text{(III. 33)}$$

$$L + \beta \rightleftharpoons \alpha. \qquad \text{(III. 34)}$$

Фазовые равновесия (III. 33) и (III. 34) называют эвтектическим и перитектическим. В соответствии с нонвариантным характером трехфазного равновесия в двухкомпонентной изобарической системе указанные равновесия наблюдаются при постоянной температуре – эвтектической T_e или перитектической T_p. Концентрационные пределы этих равновесий ограничены пределами областей гомогенности на основе компонентов A и B при эвтектической температуре либо интервалом

устойчивого состояния жидкой фазы, с одной стороны, и протяженностью области твердого раствора на основе одного из компонентов, с другой стороны, при перитектической температуре.

Чтобы зафиксировать положение эвтектической или перитектической горизонтали на диаграмме фазового равновесия в координатах $T - x$ можно воспользоваться тем же приемом геометрической термодинамики, что и в случае установления двухфазного равновесия.

Из общего условия фазового равновесия для эвтектического и перитектического равновесий в системе $A - B$ имеем

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^L; \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^L. \tag{III. 35}$$

В соответствии с выражениями (II. 80) и (III. 24) при учете равенства (III. 22) можем записать

$$G^\alpha - x_B^\alpha (\partial G/\partial x_B)_{p,\,T} = G^\beta - x_B^\beta (\partial G/\partial x_B)_{p,\,T} =$$
$$= G^L - x_B^L (\partial G/\partial x_B)_{p,\,T}; \tag{III. 36}$$

$$G^\alpha - x_A^\alpha (\partial G/\partial x_A)_{p,\,T} = G^\beta - x_A^\beta (\partial G/\partial x_A)_{p,\,T} =$$
$$= G^L - x_A^L (\partial G/\partial x_A)_{p,\,T}. \tag{III. 37}$$

Выражения (III. 36) и (III. 37) представляют собой развернутую форму условий фазового равновесия (III. 35) и, кроме того, как было показано при рассмотрении двухфазного равновесия, являются условиями проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса сосуществующих фаз. Следовательно, геометрической интерпретацией условия трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе (рис. 20) является проведение общей касательной

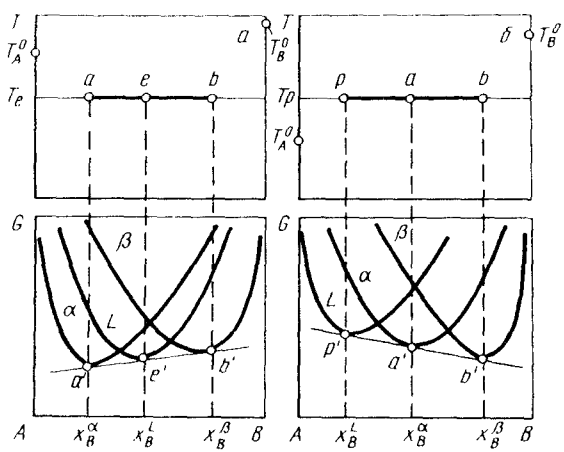


Рис. 20. К обоснованию трехфазного эвтектического (*а*) и перитектического (*б*) равновесия в двухкомпонентной системе методом геометрической термодинамики

$a'e'b'$ или $p'a'b'$ к кривым $G = f(x_B)$ для соответствующих трех фаз. Чтобы строго провести кривые концентрационной зависимости энергии Гиббса фаз α или β, необходимо установить опорные точки значений компонентов A и B при данной температуре с учетом гипотетического состояния каждого отвечающего такому структурному состоянию, которое отвечало бы структуре фазы, образованной на основе кристаллической решетки второго компонента. Если же система образована изоморфными компонентами, то очевидно можно воспользоваться зависимостью G от состава вида, показанного на рис. 19, полагая, что твердые растворы, образующиеся на основе компонента A или B, являются одной и той же фазой. Ясно, что кривая температурной зависимости энергии Гиббса каждого из компонентов в гипотетическом структурном состоянии должна проходить в области высоких значений G. При этом совершенно строго фиксируются составы равновесных фаз x_B^{α}, x_B^{β} и x_B^{L}, а проектирование этих составов к температурам T_e или T_p на диаграмме $T - x$ позволяет установить положение эвтектической (*aeb* рис. 20, *а*), либо перитектической (*pab*, рис. 20, *б*) горизонтали. Заметим, что уже из выражений (III. 33) и (III. 34) вытекает четкое положение эвтектической и перитектической горизонталей относительно температур плавления компонентов A и B для конденсированных систем. В самом деле, поскольку превращающейся фазой при эвтектическом превращении в процессе охлаждения является жидкость, а образуются при этом две твердые фазы α и β, можно заключить, что левая ветвь кривой $G^{\alpha} = f(x_B)$ будет всюду ниже левой ветви кривой $G^{L} = f(x_B)$, а это означает, что

$$G_A^S < G_A^L . \qquad \text{(III. 38)}$$

Точно так же приходим к выводу, что правая ветвь кривой $G^{\beta} = f(x_B)$ должна быть всюду ниже правой ветви кривой $G^{L} = f(x_B)$, откуда следует

$$G_B^S < G_B^L . \qquad \text{(III. 39)}$$

Из сопоставления с кривыми температурной зависимости энергии Гиббса для однокомпонентной системы (см. рис. 11) на основании выражений (III. 38) и (III. 39) найдем

$$T_A^{\circ} > T_e^{\circ}; \quad T_B^{\circ} > T_e . \qquad \text{(III. 40)}$$

Таким образом, можно установить положение кривых зависимости $G = f(x_B)$ для всех трех фаз, опираясь на значения энергии Гиббса твердой и жидкой фаз компонентов A и B при рассматриваемой температуре. Относительное расположение этих потенциалов на ординатах компонентов устанавливается из графика $G = f(T)$. Кроме того, если система образована неизоморфными компонентами, необходимо учитывать температурную зависимость энергии Гиббса каждого из компонентов в гипотетическом состоянии, отвечающем такой структурной форме компонента A, которая соответствовала бы фазе β, и такой структурной форме компонента B, которая соответствовала бы фазе α. Это

позволяет замкнуть кривые концентрационной зависимости энергии Гиббса фаз α и β на ординатах компонентов соответственно B или A.

Рассуждая аналогично о перитектическом превращении при положении точки p, как показано на рис. 21, *б*, получим

$$G_A^L < G_A^S ; \qquad \text{(III. 41)}$$

$$G_B^L > G_B^S , \qquad \text{(III. 42)}$$

откуда следует (см. рис. 11), что

$$T_A^o < T_p < T_B^o . \qquad \text{(III. 43)}$$

Кривые концентрационной зависимости энергии Гиббса при температуре равновесия расположены в общем случае на разных уровнях, однако ко всем трем кривым можно провести единую касательную. Как мы видели, для установления условий трехфазного равновесия не требуется привлекать никакие дополнительные представления о характере двухфазных равновесий и о том, какой из компонентов является растворителем, а какой растворенным веществом. Важно только правильно зафиксировать параметры и четко представлять, концентрация какого компонента является независимой переменной, а какого – зависимой.

Следовательно, приведенное доказательство условия трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе носит общий характер и из него не вытекают никакие дополнительные следствия и ограничения на значения энергии Гиббса сосуществующих фаз. Поэтому утверждение, что для рассматриваемых нонвариантных равновесий условия (III. 36) и (III. 37), оказываются необходимыми, но не достаточными [134], лишено, на наш взгляд, должных оснований. Заключения авторов работы [134] о том, что при трехфазном равновесии в двухкомпонентной системе производные энергий Гиббса сосуществующих фаз по концентрации не только равны, но и обращаются в нуль, а сами значения энергий Гиббса одинаковы, сделаны на основании рассмотрения двухфазных равновесий в ликвидусно-солидусной области для каждой из твердых фаз и в области твердых растворов. При этом авторы допускают погрешность, приравнивая для области распада производные по концентрациям разных компонентов, что эквивалентно утверждению о равенстве разностей химических потенциалов компонентов B и A в фазе α и A и B в фазе β. В этом пункте вывод авторов работы [134] вступает в противоречие с фундаментальными условиями равновесия фаз, полученными Гиббсом на строгой основе без каких-либо допущений и экстраполяцией линий фазового равновесия. Заключение же авторов о равенстве энергий Гиббса при трехфазном нонвариантном равновесии в двухкомпонентной системе, во-первых, ставит это равновесие в исключительное положение по сравнению, например, с двухфазным, для чего, в принципе, нет каких-либо оснований, поскольку двухфазное равновесие также рассматривается при данной температуре и, следовательно, вариантность системы не должна играть роли.

Во-вторых, из этого заключения вытекает вывод о равенстве химических потенциалов обоих компонентов между собой. Такое равенство, хотя и не опровергается, в принципе, методами термодинамики, однако, совершенно очевидно, что оно может быть физически реализовано лишь при исключительном сочетании характеристик компонентов и фаз, и следовательно, представляет собой некий исключительный случай равновесия фаз.

Рассмотренные выше эвтектическое и перитектическое трехфазные равновесия в двухкомпонентной системе носят общий характер, поскольку характеризуют принципиальную возможность течения процесса превращения одной фазы с образованием двух других либо превращения двух фаз, сопровождающегося образованием третьей фазы. Однако от того, в каком агрегатном состоянии находятся взаимодействующие фазы, возможны и другие виды трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе.

В случае, если все три фазы — твердые (что осуществимо, если у одного из компонентов имеется хотя бы одно полиморфное превращение), возможны трехфазные равновесия, аналогичные эвтектическому и перитектическому, которые называют соответственно эвтектоидным и перитектоидным. Их можно представить следующим образом:

$$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta; \qquad \text{(III. 44)}$$

$$\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta. \qquad \text{(III. 45)}$$

При наличии в определенном температурно-концентрационном диапазоне двух жидких и одной твердой фазы возможны трехфазные равновесия, получившие название монотектического и синтектического. Им соответствуют следующие фазовые реакции:

$$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha; \qquad \text{(III. 46)}$$

$$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha. \qquad \text{(III. 47)}$$

Нетрудно видеть, что по своей природе монотектическое трехфазное равновесие (III. 46) аналогично эвтектическому (III. 33) либо эвтектоидному (III. 44), а синтектическое (III. 47) аналогично перитектическому (III. 34) либо перитектоидному (III. 45). Вполне очевидно, что агрегатное состояние фаз не накладывает никаких дополнительных ограничений на условия трехфазного равновесия и поэтому термодинамическое обоснование трехфазных равновесий (III. 44) — (III. 47), в принципе, ничем не отличается от приведенного выше обоснования эвтектического и перитектического равновесий (рис. 20).

Сочетание различных видов двух- и трехфазных равновесий приводит к разным фазовым соотношениям в системе и, следовательно, к разным видам диаграмм состояния. Возможные видоизменения характера кривых моновариантного равновесия при сочетании различных фазовых областей в пределах одной диаграммы фазового равновесия весьма многообразны. Исходя из описанных выше принципов обоснования двухфазных и трехфазных равновесий при помощи кривых кон-

центрационной зависимости энергии Гиббса, рассмотрим вывод некоторых основных вариантов диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

Обоснование основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем методом геометрической термодинамики

Для термодинамики гетерогенных систем, помимо рассмотренного (рис. 18), представляют интерес два других возможных случая взаимного влияния компонентов (при добавлении одного к другому) на температуру плавления при образовании непрерывных рядов твердых и жидких растворов, когда:

а) температуры плавления снижаются;

б) температуры плавления повышаются.

Если выполняются условия (а) или (б), то кривые ликвидуса и солидуса на соответствующей диаграмме состояния имеют общую точку: в первом случае минимума, а во втором – максимума. Вид фазовых диаграмм этого типа показан на рис. 21. Термодинамический вывод этих диаграмм с помощью кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса аналогичен приведенному выше, однако в интерва-

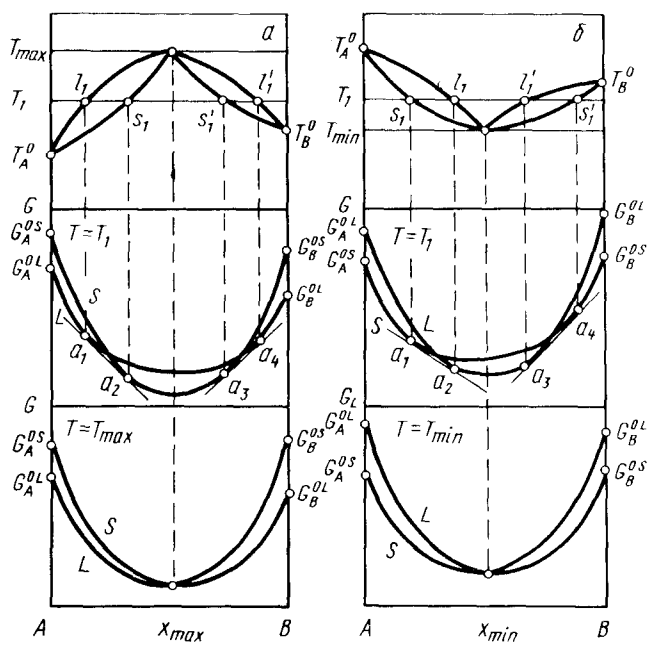


Рис. 21. Построение диаграмм фазовых равновесий двухкомпонентной системы методом геометрической термодинамики при неограниченной взаимной растворимости в твердом и жидком состоянии и общей точке максимума (*а*) или минимума (*б*) на кривых ликвидуса и солидуса

ле температур между точками максимума (минимума) и соответственно ближайшей температурой плавления одного из компонентов изотерма T_1 показывает наличие двух разных двухфазных равновесий по концентрации левее и правее точки экстремума. Каждая пара сопряженных фаз при данной температуре характеризуется собственным условием фазового равновесия и, следовательно, может быть интерпретирована графически при помощи соответствующих кривых концентрированной зависимости энергии Гиббса, к которым проведена общая касательная.

При этом необходимо иметь в виду, что в случае диаграммы с максимумом твердая фаза устойчива в каком-то среднем диапазоне концентраций, тогда как жидкая фаза устойчива в областях составов, прилегающих к компонентам A и B. Это обуславливает пересечение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз в двух точках (рис. 21, *а*, $T = T_1$).

При относительном расположении кривых $G^L = f(x_B)$, $G^S = f(x_B)$, показанном на рис. 21, *а*, проведя общие касательные $a_1 - a_2$, $a_3 - a_4$, фиксируем составы фаз, находящиеся в равновесии при T_1.

При T_{max} кривые зависимости $G^L = f(x_B)$ и $G^S = f(x_B)$ касаются одна другой в точке, концентрация которой отвечает общему максимуму на кривых ликвидуса и солидуса. При этом во всем интервале концентраций кривая $G^L = f(x_B)$ располагается непременно ниже кривой $G^S = f(x_B)$, что подчеркивает устойчивость при этой температуре жидкой фазы и неустойчивость твердой.

В случае диаграммы с общим минимумом на кривых ликвидуса и солидуса устойчивой в среднем диапазоне концентраций оказывается жидкая фаза, а в областях, прилегающих к ординатам компонентов, устойчив твердый раствор. Это также обуславливается пересечением кривых $G^L = f(x_B)$ и $G^S = f(x_B)$ в двух точках (рис. 21, *б*, $T = T_1$). Проводя точно так же две общие касательные $a_1 - a_2$ и $a_3 - a_4$ к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз, фиксируем их равновесные составы, определяемые концами коннод $s_1 - l_1$ и $s_1' - l_1'$.

При температуре минимума на кривых ликвидуса и солидуса кривые $G^L = f(x_B)$ и $G^S = f(x_B)$ касаются одна другой в точке, отвечающей по концентрации составу минимума, при непременном относительно более низком расположении последней кривой во всем интервале концентраций. В точках максимума и минимума составы жидкой и твердой фаз одинаковы, т.е.

$$x_B^L = x_B^S. \qquad \text{(III. 48)}$$

Это является дополнительным условием, снижающим вариантность системы в данной точке на единицу, поэтому в точке максимума или минимума равновесие должно быть нонвариантным и сплавы, отвечающие составу экстремальных точек на рис. 20, ведут себя как однокомпонентные системы.

Рассмотрим систему с трехфазным эвтектическим равновесием.

На основании изложенного выше следует, что взаимное добавление компонентов A и B приводит к понижению их температур плавления. Нанесем на диаграмму состояния $T - x$ положение эвтектической горизонтали aeb и температуры плавления компонентов A и B (рис. 22, *а*). Покажем, как будет изменяться относительное расположение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса трех фаз, сосуществующих при эвтектической температуре в случае повышения или понижения температуры относительно T_e.

Анализируя физико-химическую сущность трехфазного эвтектического равновесия, нетрудно заключить, что оно является сочетанием трех двухфазных равновесий $L \rightleftharpoons \alpha$, $L \rightleftharpoons \beta$ и $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Этот вывод вытекает из рассмотрения общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса трех рассматриваемых фаз при эвтектической температуре.

В самом деле, отрезок касательной $a'e'$ (см. рис. 20, *а*) указывает на первое из трех указанных двухфазных равновесий, отрезок $e'b'$ на второе и, наконец, $a'b'$ на третье. Следовательно, эвтектическую горизонталь можно рассматривать как совокупность трех коннод, символизирующих наличие трех указанных двухфазных равновесий.

Учитывая относительное расположение температур плавления и эвтектической горизонтали aeb, приходим к заключению, что при повышении температуры будут стабилизироваться первые два двухфазных равновесия, а при понижении – третье. При этом кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса жидкой фазы в первом случае должна смещаться вниз, так что минимум ее расположится ниже минимума по крайней мере одной из кривых $G \sim f(x_B)$ двух других фаз (рис. 22, *б*). Это исключает возможность провести общую касательную к кривым энергии Гиббса фаз α и β, не задевая кривую L. Во втором случае кривая L должна смещаться вверх, в результате чего появится возможность проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса фаз α и β (рис. 22, *б*). Опираясь на высказанные соображения об относительном расположении кривых $G = f(x_B)$ для трех фаз при температуре $T_1 > T_e$ в системе с эвтектическим трехфазным равновесием и проводя попарно к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса общие касательные $a_1 - a_2$ и $a_3 - a_4$, находим составы равновесных фаз, образующих при этой температуре соответствующие двухфазные равновесия. Проектируя эти составы к температуре T_1 на диаграмме $T - x$, определяем положение фигуративных точек l_1 и s_1, а также l_1' и s_1' для фаз, образующих двухфазные равновесия $\alpha \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons \beta$.

Выполнив аналогичные построения при других температурах, воспроизводим целиком кривые ликвидуса и солидуса. При температуре $T_2 < T_e$ относительное расположение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса для трех рассматриваемых фаз позволяет провести общую касательную $a_1' - a_2'$ к кривым $G^\alpha = f(x_B)$ и $G^\beta = f(x_B)$ (рис. 22, *в*) и таким образом, определить равновесные соста-

вы фаз α и β, участвующих в третьем двухфазном равновесии. Точно так же, проектируя эти составы к температуре T_2 на диаграмме $T - x$, получаем положение фигуративных точек фаз α и β при этой температуре на диаграмме $T - x$ (точки s_2' и s_2'' соответственно). Тот же ход рассуждений позволит при других температурах ниже эвтектической воспроизвести ход кривых, ограничивающих положение областей твердого раствора на основе компонентов A и B. Эти кривые носят название линий ограниченной растворимости, или сольвуса. Диаграмма со

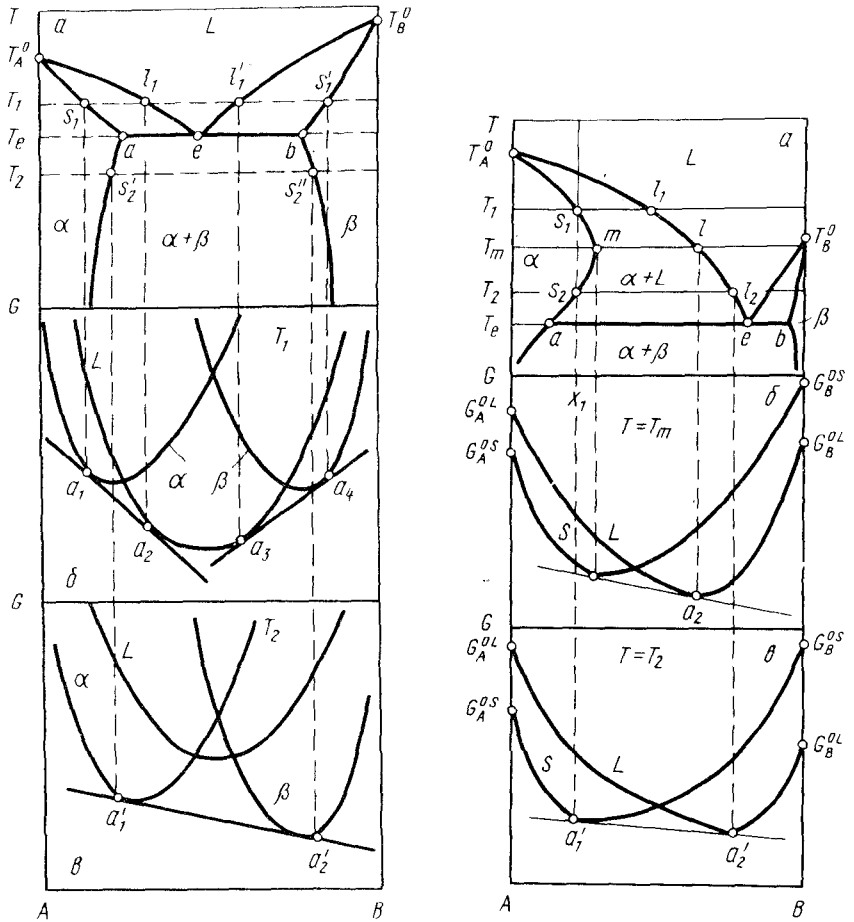


Рис. 22. Построение фазовой диаграммы эвтектического типа методом геометрической термодинамики

Рис. 23. Ретроградный солидус в системе эвтектического типа и относительное расположение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз при различных температурах

тояния эвтектического типа полностью описывает поведение смесей и дает ясное понятие о фазовом составе в различных температурно-концентрационных диапазонах. Нетрудно видеть, что участки диаграммы, характеризующие двухфазное равновесие между твердыми растворами на основе A и B, с одной стороны, и жидкостью – с другой, представляют собой части диаграммы с непрерывным рядом твердых и жидких растворов (см. рис. 18), а участок, ограниченный линиями сольвуса, можно трактовать как срезанный купол расслоения, показанный на рис. 19.

Подробное описание переходов из одной фазовой области в другую, а также процесса кристаллизации или плавления сплавов различного состава не входит в задачи нашей работы. Такое описание содержится во многих руководствах по гетерогенным равновесиям [129, 132, 133, 135 – 142]. Сам же механизм эвтектической кристаллизации как сложное явление формирования из жидкостей двух кристаллических фаз описан в работе А.А. Бочвара [143] и трактуется им как последовательное выделение ведущей и ведомой фаз в соответствии с сопровождающим кристаллизацию изменением состава окружающего жидкого раствора и пересыщением его в пользу то одной, то другой фазы.

Особый интерес представляет сочетание линий солидуса и сольвуса. На рис. 22 показано, что это сочетание осуществляется в точке максимальной протяженности твердых растворов на основе компонентов A и B. В литературе такие точки названы точками предельного насыщения.

Термодинамика не накладывает никаких ограничений на направленность кривых солидуса и сольвуса, поэтому максимальная протяженность областей гомогенности необязательно должна наблюдаться именно при эвтектической температуре. В принципе максимум растворимости может располагаться и выше и ниже эвтектической температуры. Тем не менее представленная картина отражает достаточно распространенный случай, когда каждая кривая моновариантного равновесия меняется так, как показано на рис. 22, *а*, и поэтому естественно, что максимальная растворимость отвечает точке их встречи. Рассматриваемый случай, хотя и достаточно распространенный, все же следует толковать как частный. Максимальная протяженность области гомогенности на основе одного из компонентов ниже линии эвтектического (или другого трехфазного равновесия) встречается довольно редко. Значительно более распространен случай максимальной растворимости выше температуры трехфазного равновесия, получивший название ретроградного солидуса.

Вид участка фазовой диаграммы с ретроградным солидусом при трехфазном эвтектическом равновесии показан на рис. 23. Как видим, максимальная протяженность области твердого раствора на основе компонента A, отмеченная на кривой солидуса буквой m, отвечает температуре T_m, которая выше температуры трехфазного эвтектического равновесия. Необычность представленной картины заключается в том, что если рассматривать процесс охлаждения из жидкости, например, сплава состава x_1, то оказывается, что после полного затвердевания жид-

кости состава l_1 при температуре T_1 в точке s_1 он в процессе дальнейшего охлаждения плавится при более низкой температуре в точке s_2 с выделением жидкости состава l_2, сопряженной с s_2 при температуре T_2.

Поскольку плавление вещества в процессе охлаждения физически трудно объяснить, в литературе даже встречались утверждения, что существование *ретроградного солидуса невозможно* (см. например, работу [138]). Однако еще в 1908 г. Ван Лаар [145] термодинамически обосновал возможность существования ретроградного солидуса. В дальнейшем *проблема ретроградного плавления обсуждалась* в работах [146 – 148]. Экспериментальные исследования, особенно систем с участием германия и кремния, показали [48], что у большинства из них максимум протяженности твердого раствора *на основе* указанных веществ расположен выше температуры трехфазного равновесия и, следовательно, солидус является ретроградным. Учитывая большой интерес, который представляет ретроградное плавление для теории и практики, мы рассмотрим его термодинамическое обоснование и возможность аналитического описания ниже (см. гл. VI). Здесь же отметим только, что с позиций геометрической термодинамики принципиальная возможность существования ретроградного солидуса никаких возражений не вызывает. На рис. 23, *б* показано положение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз при температурах T_m и T_2 (причем $T_m > T_2 > T_e$).

Как видим, положение фигуративных точек m и l равновесных фаз на диаграмме $T - x$ можно зафиксировать однозначно, проводя общие касательные $a_1 - a_2$ и $a_1' - a_2'$ к кривым $G = f(x_B)$ фаз, находящихся в равновесии при каждой температуре. Понижение температуры от T_m до T_2 лишь смещает соответствующие кривые в область более высоких значений энергии Гиббса в связи с общим ходом его температурной зависимости и увеличивает интервал концентраций между точками касания к кривым $G^S = f(x_B)$ и $G^L = f(x_B)$. Однако видимых причин смещения кривых энергии Гиббса вдоль оси концентрации на основании только геометрической термодинамики указать нельзя. Следует отметить, что ретроградный характер солидуса возможен не только *при эвтектическом, но и при других возможных трехфазных* равновесиях в двухкомпонентой системе, так как характер трехфазного равновесия в принципе не связан с сущностью рассматриваемого явления. Важно только, чтобы область двухфазного равновесия между твердым и жидким растворами была нисходящей.

Если в системе имеется трехфазное перитектическое превращение, то можно конкретно судить об его расположении по температуре относительно точек плавления компонентов A и B, что отмечено выше неравенством (III. 43). Вполне естественно, что соотношение между температурами плавления компонентов может быть и обратным, однако температура трехфазного перитектического превращения также будет занимать промежуточное положение между температурами плавления компонентов A и B.

Следовательно, рассматривая вопрос о фазовых соотношениях в двухкомпонентной системе при трехфазном перитектическом превращении, мы можем нанести на диаграмму $T - x$ положение перитектической горизонтали и обозначить температуры плавления компонентов A и B согласно соотношению (III. 43). Положение перитектической горизонтали обосновано при помощи кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса на рис. 20, *б*. Считая картину, представленную на рис. 20, *б*, исходной, покажем, как будет изменяться относительное расположение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса каждой из фаз, формирующих перитектическое равновесие, в случае повышения и понижения температуры относительно перитектической горизонтали.

Анализ физико-химической сущности трехфазного перитектического равновесия дает основание считать, что оно так же, как и эвтектическое трехфазное равновесие, представляет собой сочетание тех же трех двухфазных равновесий $L \rightleftharpoons \alpha$, $L \rightleftharpoons \beta$ и $\alpha \rightleftharpoons \beta$, однако в данном случае промежуточное по составу положение занимает α-фаза, тогда как в случае эвтектического превращения это положение занимала жидкая фаза. Естественно, что роль α-фазы при перитектическом превращении существенно иная, поскольку жидкая фаза в случае эвтектического превращения является превращающейся, а α-фаза при перитектическом превращении – образующейся согласно соотношениям (III.33) и (III.34). Поэтому при охлаждении ниже температуры перитектического превращения α-фаза стабилизируется, тогда как жидкая фаза при охлаждении ниже температуры эвтектики исчезает. Это, по существу, обусловливает характер смещения кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса α-фазы при изменении температуры относительно перитектической горизонтали.

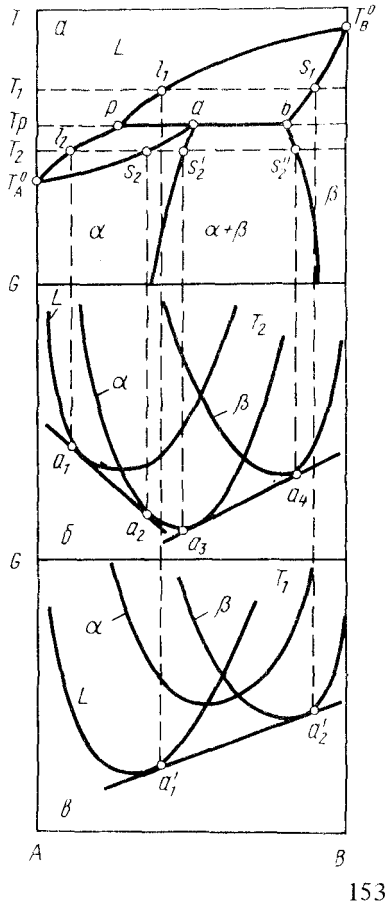


Рис. 24. *Построение фазовой диаграммы перитектического типа методом геометрической термодинамики*

Учитывая сказанное, перитектическую горизонталь *pab* (рис. 24) можно рассматривать как совокупность трех коннод *pb*, *pa* и *ab*, что отчетливо выявляется при проведении общей касательной к кривым энергии Гиббса всех трех фаз на рис. 20, *б*.

Можно сделать заключение, что с ростом температуры выше T_p будет стабилизироваться двухфазное равновесие $L \rightleftharpoons \beta$, тогда как при понижении температуры ниже T_p в соответствующих концентрационных диапазонах стабильными будут два других двухфазных равновесия $L \rightleftharpoons \alpha$ и $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

На диаграмме энергия Гиббса – состав это будет выражаться в относительном смещении кривых концентрационной зависимости G для каждой из рассматриваемых фаз. При этом, так как α-фаза образуется при охлаждении, кривая энергии Гиббса этой фазы в случае понижения температуры, например до T_2 (рис. 24, *а*), сместится вниз, так что минимум этой кривой окажется ниже минимума по крайней мере одной из кривых концентрационной зависимости G для двух других фаз (рис. 24, *б*). При повышении температуры, например до T_1 (рис. 24, *а*), кривая $G^{\alpha} = f(x_B)$ сместится вверх так, как это показано на рис. 24, *в*. Учитывая изложенные соображения об относительном расположении кривых $G = f(x_B)$ для трех фаз, составляющих перитектическое равновесие, при повышении и понижении температуры следует в каждом случае для определения составов равновесных фаз проводить возможные общие касательные к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса соответствующих фаз. Из анализа рис. 24, *в* при $T_1 > T_p$ можно заключить, что в интервале концентраций между точками касания a_1' и a_2' стабильным будет двухфазное равновесие $L \rightleftharpoons \beta$, поскольку энергия Гиббса смеси двух этих фаз, определяемая для каждого состава положением общей касательной $a_1' - a_2'$, всюду ниже энергии Гиббса отдельно каждой из фаз. Проектируя составы, отвечающие точкам касания a_1' и a_2' к температуре T_1 на диаграмме $T - x$, получим положение конноды $l_1 - s_1$, определяющей сопряженные точки на кривых ликвидуса и солидуса при данной температуре. Аналогично в интервале $T_p - T_B^{\circ}$ можно воспроизвести целиком кривые ликвидуса и солидуса, ограничивающие область двухфазного равновесия $L \rightleftharpoons \beta$.

При температуре $T_2 < T_p$ относительное расположение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса таково что к ним можно провести две касательные $a_1 - a_2$ и $a_3 - a_4$ (рис. 24, *б*). Это обусловлено смещением промежуточной кривой G^{α} вниз в связи со стабилизацией α-фазы при охлаждении. Очевидно, положение касательной $a_1 - a_2$ ограничивает интервал концентраций $l_2 - s_2$, в пределах которого стабильной является смесь фаз α и L при данной температуре. Положение касательной $a_3 - a_4$ ограничивает при T_2 интервал устойчивости двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Проектируя общую касательную $a_3 - a_4$ к температуре T_2 на диаграмме $T - x$, получим положение коноды $s_2' - s_2''$, определяющей составы равновесных фаз α и β при данной температуре. Изменяя температуру в пределах между T_p и T_A°, можно описанным путем воспроизвести кривые ликвидуса и солидуса, огра-

ничивающие интервал устойчивости двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons L$, и соответствующие участки кривых сольвуса, ограничивающие положение области двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

При температуре T_2 в интервале концентраций между точками a_2 и a_3 кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса α-фазы для каждого состава определяет наинизшее возможное значение этой функции, что и обуславливает стабильное однофазное состояние в этом концентрационном диапазоне при данной температуре. Ниже температуры плавления компонента A кривая $G^{\alpha} = f(x_B)$ окажется всюду ниже кривой $G^{L} = f(x_B)$, что в конечном итоге даст возможность определить область единственного стабильного в этом температурном интервале двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$. В результате описанных построений на плоскости $T - x$ воспроизводится диаграмма состояния перитектического типа (рис. 24, *а*), которая наряду с эвтектической является важнейшей типовой диаграммой, поскольку иллюстрирует одно из главных типовых сочетаний трехфазного равновесия с соответствующими двухфазными.

Завершая рассмотрение эвтектической и перитектической диаграмм состояния, заметим, что при построении этих диаграмм с помощью методов геометрической термодинамики мы в обоих случаях предполагали существование двух кристаллических α- и β-фаз, отличающихся собственным строением, свойствами и, следовательно, характеризующихся самостоятельными уравнениями фаз. Поэтому в отличие от А.Б. Млодзеевского [127], который при обосновании этих диаграмм использует только одну кривую концентрационной зависимости энергии Гиббса для твердой фазы, аналогичную приведенной на рис. 19, мы сочли более строгим вывод с использованием двух самостоятельных кривых $G^{\alpha} = f(x_B)$ и $G^{\beta} = f(x_B)$. При этом конечный результат оказывается одним и тем же. Иными словами, речь шла об изоморфных и неизоморфных компонентах, что частично обсуждалось выше.

Если не учитывать агрегатного состояния фаз, то эвтектическое и перитектическое равновесия в принципе полностью охватывают возможные сочетания трехфазного равновесия с двухфазными. Поэтому рассмотрение возможных вариантов равновесия с учетом иного агрегатного состояния фаз в двухкомпонентной системе с позиций геометрической термодинамики практически ничего принципиально нового не содержит. Это положение наглядно иллюстрируется на примере трехфазных равновесий с участием двух жидких фаз. В соответствии с соотношениями (III. 46) и (III. 47), одна или две жидкие фазы могут играть роль превращающихся. При этом образующимися фазами могут быть либо жидкая в сочетании с твердой, либо одна твердая. В первом случае, как отмечалось выше, трехфазное равновесие – монотектическое, а во втором – синтектическое. Наличие двух жидких фаз в двухкомпонентной системе сопряжено с разрывом растворимости в определенном концентрационном диапазоне и проявлением двухфазного равновесия $L_1 \rightleftharpoons L_2$, которое характеризуется на диаграмме фа-

зового равновесия T — x куполом расслаивания, показанным на рис. 1
Сочетание этого купола с горизонталью трехфазного равновесия во
можно двояким путем. В первом случае, когда превращающейся я
ляется одна жидкая фаза, а образующимися — твердая и другая жи
кая фазы, формируется монотектическое трехфазное равновесие (ри
25, *а*), а во втором случае, когда превращающимися являются две жи
кие фазы, а образующейся — твердая, формируется трехфазное си
тектическое равновесие (рис. 25, *б*). В случае монотектического равн
весия жидкая фаза L_1 занимает промежуточное положение по соста
ву между твердым раствором α и жидкой фазой L_2. При рассмотре
нии варианта системы, когда температура плавления компонента A вы
ше, чем у компонента B, очевидно, что температура трехфазного моно
тектического равновесия T_M занимает промежуточное положение меж
ду T_A° и T_B° (на рисунке не показано).

Рассматривая горизонталь монотектического трехфазного равнове
сия *amn* по аналогии с описанным выше эвтектическим равновесием
как сочетание трех коннод, получим картину относительного распо-

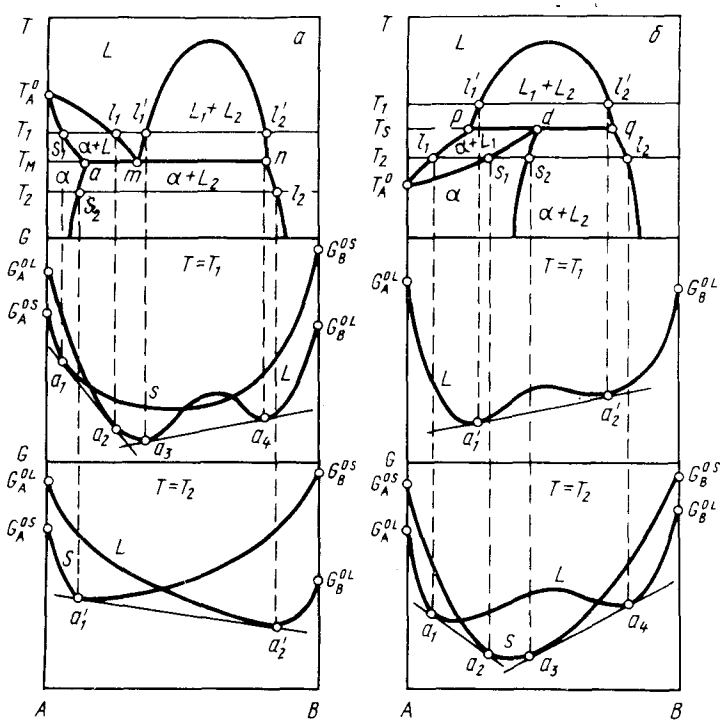


Рис. 25. Обоснование фазовых диаграмм монотектического (*а*) и синтектического (*б*) типа методом геометрической термодинамики (конноды $l_1' - l_1''$, $s_1 - l_1$, $s_2 - l_2$ определяют составы равновесных фаз L_1 и L_2, α и L_1, α и L_2 соответственно)

ложения кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса трех равновесных фаз, аналогичную показанной на рис. 20, *а*. Следовательно, увеличение температуры выше монотектической, должно приводить к стабилизации двух двухфазных равновесий $L_1 \rightleftharpoons \alpha$ и $L_1 \rightleftharpoons L_2$. Понижение температуры ниже монотектической горизонтали должно способствовать стабилизации равновесия $\alpha \rightleftharpoons L_2$. Изменение относительного расположения кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса трех рассматриваемых фаз будет в принципе аналогично показанным на рис. 22, *б*, *в* для системы эвтектического типа. Однако принимая во внимание расслоение в жидкости и учитывая, что при определенном перегреве две жидкие фазы перейдут в одну, вместо двух кривых концентрационной зависимости G, использованных для эвтектической системы, в данном случае достаточно одной кривой для жидкой фазы – типа показанной на рис. 19. При этом относительные перемещения соответствующих участков этой кривой и кривой $G^S = f(x_B)$ при изменении температуры полностью аналогичны наблюдаемым в эвтектической системе.

Таким образом, с позиций геометрической термодинамики монотектическое трехфазное равновесие аналогично эвтектическому.

Рассмотрим точно так же синтектическое трехфазное равновесие, когда две жидкие фазы L_1 и L_2 являются превращающимися, а твердый раствор α – образующийся. Приходим к заключению, что, во-первых, горизонталь трехфазного синтектического равновесия pdq расположена выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента (например, A), во-вторых, нагрев выше температуры синтектического трехфазного равновесия T_S приводит к стабилизации двухфазного равновесия $L_1 \rightleftharpoons L_2$, а охлаждение ниже T_S стабилизирует двухфазные равновесия $L_1 \rightleftharpoons \alpha$ и $L_2 \rightleftharpoons \alpha$.

При этом относительное расположение кривой $G^S = f(x_B)$ и соответствующих участков единой кривой $G^L = f(x_B)$ при синтектической температуре аналогично показанному на рис. 20, *б*, а выше и ниже ее качественно воспроизводит картину, представленную на рис. 24, *б*, *в* для перитектической системы. Таким образом, синтектическое трехфазное равновесие с позиций геометрической термодинамики является аналогом перитектического. Отличие заключается только в агрегатном состоянии одной из трех фаз, участвующих в равновесии.

В итоге общая картина фазового равновесия в окрестностях синтектической горизонтали pdq может быть представлена так, как показано на рис. 25, *б*.

Фиксированное положение линий моновариантного равновесия в системах, представленных на рис. 25, устанавливается в принципе так же, как в случае систем эвтектического и перитектического типа, при помощи кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса при различных температурах.

Общая картина относительного расположения кривых $G^S = f(x_B)$

и $G^L = f(x_B)$ при температурах выше и ниже монотектической (синтектической) горизонтали показана на рис. 25.

Возможные варианты фазовых диаграмм при наличии в системе купола расслаивания и трехфазных монотектического и синтектического равновесий показаны на рис. 26 и 27.

Рис. 26 иллюстрирует наличие в системе двух трехфазных равновесий – монотектического и перитектического. Возможен вариант, когда вместо перитектического равновесия будет эвтектическое. То же самое относится и к системе, представленной на рис. 27, т.е. вместо эвтектического равновесия возможно перитектическое.

Как видим, появление в системе дополнительно еще только одной жидкой фазы существенно усложняет общую картину фазового равновесия в двухкомпонентной системе. Очевидно, образование промежуточных твердых фаз в двухкомпонентной системе также должно отразиться на диаграмме состояния. Как правило, промежуточные твердые фазы формируются на основе определенных химических соединений [150], которые могут плавиться конгруэнтно либо распадаться в результате перитектического превращения.

При изучении системы с промежуточными фазами возникает вопрос о концентрационной зависимости энергии Гиббса этих фаз. Рассмотрение этого вопроса в работах [125 – 127, 132, 136] не всегда строго термодинамически выдержано. Прежде всего необходимо оперировать термодинамически строго обоснованным понятием фазы. Существова-

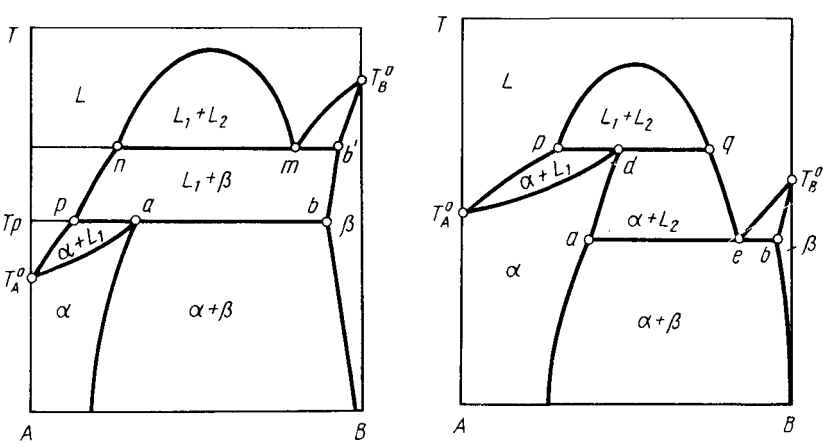


Рис. 26. Диаграмма фазовых равновесий двухкомпонентной системы при монотектическом и перитектическом трехфазных равновесиях (*nmb'* – горизонталь монотектического трехфазного равновесия $L_1 \rightleftharpoons L_2 \rightleftharpoons \beta$, остальные обозначения – те же, что и на рис. 22 и 25)

Рис. 27. Диаграмма фазовых равновесий двухкомпонентной системы при синтектическом и эвтектическом трехфазных равновесиях

ние в системе определенных химических соединений требует уточнения принадлежности растворов на их основе к одной или разным фазам. Мы будем придерживаться изложения этого вопроса, данного в работе [32], считая его последовательно термодинамически выдержанным.

Как известно, особенности межмолекулярного взаимодействия в растворах в первую очередь обусловлены сортом частиц, их образующих. От этого зависят величина и характер сил обменного взаимодействия, приводящих к формированию определенных химических связей. Если растворы и фазы различаются сортом образующих их частиц, то их химические составы (речь идет об истинных составах) качественно различны и термодинамические характеристики этих фаз описываются разными фундаментальными уравнениями [32]. Это очень важное заключение приводит к выводу, что такие растворы, даже в пределах одной гомогенной области, следует рассматривать как самостоятельные фазы. Различие между зависимостями свойств растворов, имеющих качественно иные химические составы, от параметров состояния должно проявляться, если не в виде самих функций, то по крайней мере в значениях постоянных величин, фигурирующих в уравнениях этих функций и отражающих специфику межчастичного взаимодействия. В растворах или фазах переменного состава данному качественному составу или, иначе говоря, данному набору частиц по сорту отвечает конечный интервал количественных составов в данной системе, в пределах которого только и существует строго определенный вид зависимости термодинамических и иных свойств от параметров состояния. Положение о том, что характер зависимости свойств от параметров состояния определяется качественным химическим составом, весьма существенно и названо А.В. Сторонкиным [32] принципом качественного своеобразия определенных химических соединений.

Этот принцип дает возможность определить принадлежность растворов на основе определенных химических соединений к самостоятельным фазам и, следовательно, более строго использовать геометрическую термодинамику при установлении общего характера фазового равновесия в системе с промежуточными фазами.

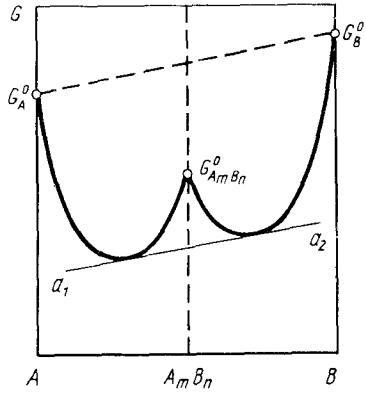
Итак, если в системе образуется устойчивое недиссоциирующее химическое соединение A_mB_n, то, очевидно, растворы, образованные добавлением компонента A к A_mB_n и B к A_mB_n, следует относить к различным фазам независимо от агрегатного состояния системы. Здесь мы подходим к важному выводу о том, что в результате взаимодействия между компонентами A и B образовалось химическое соединение A_mB_n, отличающееся собственной (как правило, совершенно иной по сравнению с A и B) кристаллической структурой, если речь идет о твердом состоянии, и своей особой структурой ближнего порядка, если речь идет о жидком состоянии. На основании этого устойчивое химическое соединение в двухкомпонентной системе следует рассматривать как самостоятельный компонент, расчленяющий данную систему на самостоятельные подсистемы.

Заметим, что этот важный вывод лежит в основе всего дальнейше-

го рассмотрения фазовых соотношений в системах с промежуточными фазами на основе определенных химических соединений. Замечательно, что к этому заключению пришел еще Д.И. Менделеев [151], рассмотревший возможность образования определенных химических соединений в растворах. Он подчеркивал, что "растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся".

На необходимость рассматривать определенные химические соединения в качестве компонентов указывал также Н.М. Витторф [136]. Последовательное использование этого положения с учетом сказанного выше о принадлежности растворов на основе соединения к самостоятельным фазам коренным образом изменяет подход к установлению фазовых соотношений в системе при помощи кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса равновесных фаз. Использование в качестве параметра состояния брутто-состава сплавов в пределах каждой частной системы требует учета и внесения корректив.

Рассмотрим жидкий раствор, в котором образуется определенное недиссоциирующее соединение A_mB_n. Так как это соединение может рассматриваться как компонент, то при каждой данной температуре оно характеризуется самостоятельным значением энергии Гиббса. Следовательно, растворы $A_mB_n + A$ и $A_mB_n + B$ являются самостоятельными фазами. На этом основании общий характер изменения энергии Гиббса определится кривой, показанной на рис. 28. На рис. 28 видно, что каждая частная система, имея свою жидкую фазу, характери-



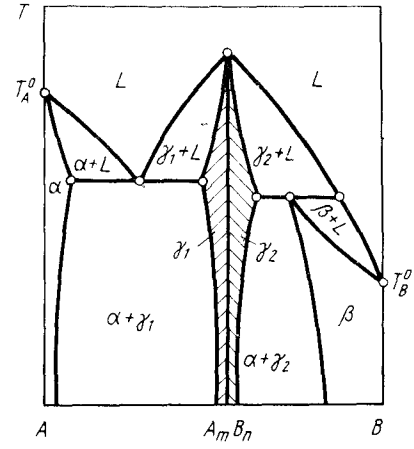


Рис. 28. Концентрационная зависимость энергии Гиббса в системе с устойчивым недиссоциированным соединением в жидкой фазе

Рис. 29. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с недиссоциирующим конгруэнтно плавящимся соединением

зуется собственной кривой зависимости $G = f(x)$, которая всюду обращена выпуклостью к оси составов. При этом, очевидно, отпадает необходимость обсуждения вопроса о возможности проведения общей касательной $a_1 - a_2$ к двум указанным кривым, как это сделано в работе [136], поскольку они принадлежат по существу к разным системам и только для наглядности характеристики системы $A - B$ в целом изменение энергии Гиббса дано в функции брутто-состава, т.е. в зависимости от мольной доли компонента B.

Даже незначительная диссоциация соединения A_mB_n в корне изменяет положение дел. Качественный молекулярный состав слева от ординаты соединения перестает в принципе отличаться от состава справа от нее, и в итоге имеется одна жидкая фаза. Так как речь идет об одной фазе, концентрационная зависимость ее энергии Гиббса должна описываться кривой, подобной показанной на рис. 12.

Указанные рассуждения относятся и к системам в твердом состоянии, поскольку принципиальной разницы между жидкими и твердыми растворами нет. Рассмотрим два типа диаграмм состояния с химическими соединениями: 1) устойчивыми вплоть до температуры плавления и переходящими в жидкую фазу того же состава, т.е. плавящимися конгруэнтно; 2) участвующими в трехфазном перитектическом превращении в качестве промежуточной фазы, т.е. плавящимися инконгруэнтно.

Конгруэнтно плавящиеся соединения при отсутствии диссоциации в твердом и жидком состоянии разделяют двойную систему $A - B$ на соответствующее число подсистем, в пределах которых фазовое равновесие может быть представлено одним из описанных выше видов простых диаграмм состояния. При этом фиксированное положение линий фазовой диаграммы при помощи кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса в каждой частной системе устанавливают так, как это описано для систем эвтектического или перитектического типа. На рис. 29 представлена диаграмма состояния системы с устойчивым конгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n, которое при взаимодействии с компонентами A и B образует частные системы соответственно эвтектического и перитектического типа. Характер взаимодействия в данном случае выбран произвольно, а построение каждой частной системы при помощи кривых $G = f(x)$ показано на рис. 22 и 24. Картина может усложняться из-за возможного расслаивания в жидкой фазе каждой частной системы, а также вследствие полиморфизма компонентов A и B или соединения A_mB_n.

Устойчивость соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии подтверждается сингулярным максимумом в точке плавления, соответствующей стехиометрическому составу, где сходятся ветви кривых ликвидуса и солидуса граничных частных систем. Можно заключить, что образующиеся на основе соединения A_mB_n твердые растворы компонентов A и B суть различные фазы γ_1 и γ_2, а не одна γ-фаза, как это часто изображают в ряде руководств по фазовым равновесиям. Естест-

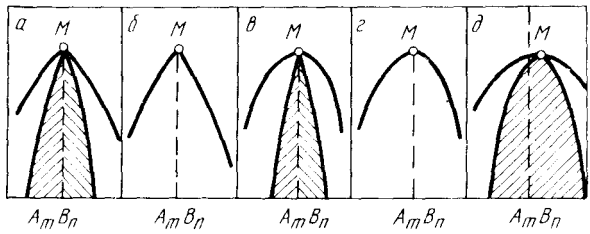


Рис. 30. Виды максимумов на кривых ликвидуса и солидуса при наличии в системе $A - B$ соединения A_mB_n в зависимости от его термической устойчивости в твердом и жидком состоянии

венно, что эти растворы сформированы на базе одной кристаллической решетки соединения A_mB_n и, следовательно, являются изоморфными. В данном случае, если последовательно использовать принцип качественного своеобразия химических соединений, то придем к заключению, что область гомогенности на основе устойчивого соединения слагается из двух областей, отвечающих двум, хотя и изоморфным, но все же различным фазам, разграниченным одна от другой ординатой химического соединения.

Если соединение A_mB_n частично диссоциировано в жидкой фазе, то кривая ликвидуса в точке максимума несколько сглажена, причем степень диссоциации прямо связана с радиусом кривизны ликвидуса [128]. При этом соединение A_mB_n уже не делит жидкий раствор на две различные фазы в рамках единой гомогенной системы и в результате во всей системе $A - B$ имеется только одна жидкая фаза. Это следует учитывать при соответствующих построениях с помощью метода геометрической термодинамики. Если же соединение A_mB_n диссоциирует не только в жидком, но и в твердом состоянии, сглаженный максимум будет также и на кривой солидуса, причем, как и в случае жидкого состояния, величина радиуса кривизны будет характеризовать степень диссоциации соединения. Следует иметь в виду, что при существенной диссоциации соединения максимум на диаграмме состояния может быть сдвинут относительно стехиометрического состава [128]. Вполне очевидно, что на основе частично диссоциированного в твердом состоянии соединения формируется только одна, а не две фазы, как в случае недиссоциированного соединения. На рис. 30 показаны виды максимумов M на кривых ликвидуса и солидуса, характеризующие различные варианты сочетаний этих кривых при наличии или отсутствии соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии [128]. Однако независимо от вида максимума общий характер фазового равновесия в системе с промежуточной фазой определяется характером ее взаимодействия с компонентами в твердом и жидком состоянии, а следовательно, и видом возникающих трехфазных равновесий.

Если химическое соединение образуется по перитектической реак-

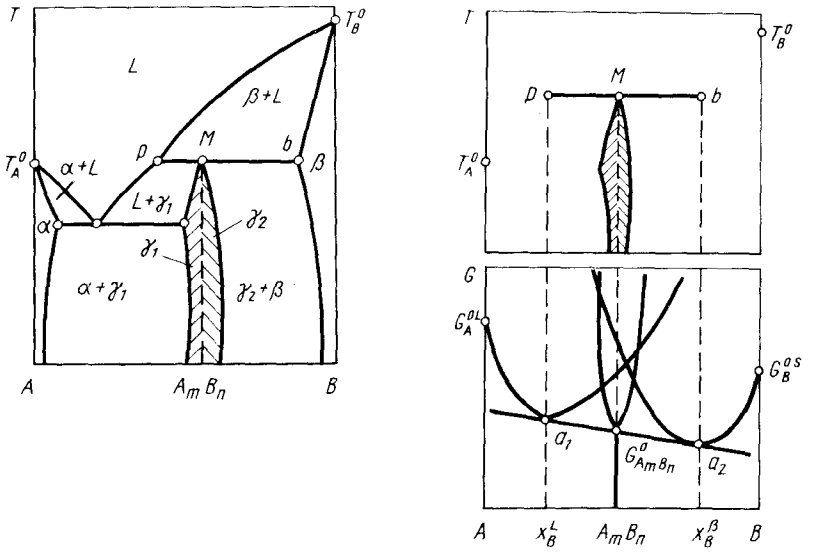


Рис. 31. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением A_mB_n

Рис. 32. Обоснование трехфазного перитектического равновесия в двухкомпонентной системе с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n методом геометрической термодинамики

ции (рис. 31), общий принцип обоснования фазовых соотношений в окрестности перитектической горизонтали *pMb* не отличается от простой перитектической системы, которая была рассмотрена ранее (см. рис. 24). Однако из-за образования твердого раствора на основе компонента *A* и соответствующего двухфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons L$ возникает проблема сочетания его со стабилизирующимся при охлаждении ниже температуры перитектической горизонтали двухфазным равновесием с участием фазы на основе соединения A_mB_n. Возникающие при этом трехфазные равновесия могут быть различными. На рис. 31 показана одна из возможных диаграмм состояния с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n. Рассматривая возможность обоснования такой диаграммы при помощи кривых зависимости энергии Гиббса от концентрации, необходимо иметь в виду, что на основе соединения образуется либо одна, либо две фазы, а следовательно, и при геометрических построениях число кривых $G = f(x)$ должно соответствовать числу фаз. Иными словами, при термодинамическом обосновании систем типа показанной на рис. 31, следует учитывать принцип качественного своеобразия.

Формирование в процессе перитектического превращения устойчивого соединения A_mB_n стехиометрического состава дает основание

считать, что ниже перитектической горизонтали оно играет роль компонента со всеми вытекающими отсюда последствиями. В частности, при температуре перитектической горизонтали равновесие фаз можно обосновать, проведя общую касательную $a_1 - a_2$ к кривым концентрационной зависимости G для жидкой фазы L, твердой фазы β и фазы на основе соединения так, как это показано на рис. 32. Проектируя составы, отвечающие точкам касания, к температуре T_p на диаграмме $T - x$, получим положения фаз, находящихся при этой температуре в равновесии совместно с соединением A_mB_n. Показанный на рис. 31 вариант образования определенного соединения непосредственно в процессе перитектической реакции характерен именно для данного соотношения между температурами плавления компонентов и трехфазного равновесия. Естественно, что это соотношение может быть и иным, однако в принципе ход рассуждений будет таким же. Соединение A_mB_n может сочетаться с перитектической горизонталью в любой точке и в пределе может совпадать с точкой p. В этом случае плавление соединения A_mB_n трактуется как конгруэнтное в переходной точке, а трехфазное равновесие – как равновесие между жидким и твердым соединением A_mB_n и фазой β [152]. Однако такое совпадение физически едва ли достижимо, точнее, вероятность его весьма мала и поэтому реально соединение будет плавиться конгруэнтно либо инконгруэнтно, в связи с чем горизонталь трехфазного равновесия будет соответственно эвтектической либо перитектической.

Используя метод построения концентрационной зависимости энергии Гиббса фаз в двухкомпонентной системе, можно прогнозировать возможность экстраполяции линий моновариантного равновесия и при этом судить о правильности их относительного расположения. Суть принципа использования метода геометрической термодинамики заключается в том [132], что при проведении общих касательных к системе кривых $G = f(x_B)$, характеризующих метастабильное и соответственно стабильное состояние, эти кривые должны располагаться в области более низких значений энергии Гиббса.

Заканчивая рассмотрение общих принципов построения возможных типов фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, отметим, что представленные выше примеры далеко не исчерпывают всего многообразия случаев сочетания одно-, двух- и трехфазных равновесий и, следовательно, возможных видов диаграмм состояния. В частности, нами не затронуты системы, отличающиеся неполной взаимной растворимостью компонентов, но имеющие достаточно широкие области твердых растворов. Не рассмотрены системы с эвтектоидными или перитектоидными трехфазными равновесиями, а также многие другие случаи. Это обусловлено тем, что предметом дальнейшего анализа на основе термодинамики растворов будет, главным образом, двухфазное равновесие между твердыми и жидкими растворами. Кроме того, все возможные виды равновесия пока не выявлены.

Касаясь роли внешнего давления, отметим, что при его наложении

могут возникать новые сочетания линий моновариантного равновесия на диаграмме $T - x$. Укажем, что случай возможных фазовых взаимоотношений на изобарическом сечении в бинарной системе, отвечающем давлению в тройной точке одного из компонентов, детально рассматривался в работах [153, 154]. Анализ возможных сочетаний областей двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе, выполненный в работе [155], показал, что, помимо горизонтального касания, возможно и боковое, что приводит к принципиально новым видам диаграммы состояния.

При рассмотрении основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем мы во всех случаях исходили из факта образования твердых растворов на основе компонентов и определенных химических соединений. Между тем принципиальной возможности существования однокомпонентных фаз в многокомпонентной гетерогенной системе термодинамика не отвергает. Данное утверждение, базирующееся на представлениях Гиббса о действительных и возможных компонентах, было сформулировано К.А. Путиловым [39], несмотря на то что попытка отрицать существование абсолютной нерастворимости термодинамическим путем принадлежит такому авторитетному ученому, как М. Планк.

Таким образом, доказательство существования абсолютной нерастворимости, по существу, сводится к решению вопроса о том, насколько реально присутствие возможных компонентов в многокомпонентных гетерогенных системах исходя из молекулярно-кинетических, а не термодинамических представлений.

Подобные соображения, связанные с молекулярно-кинетическими представлениями о тепловом движении атомов и диффузии, позволили одному из авторов совместно с И.И. Новиковым [40] сделать заключение о том, что понятие возможного компонента в гетерофазной многокомпонентной системе вряд ли реально.

Отсюда вытекает важнейшее принципиальное следствие о диаграмме состояний с так называемой "простой эвтектикой" и ее модификации являются только гипотетическими (рис. 33). Обоснование типов

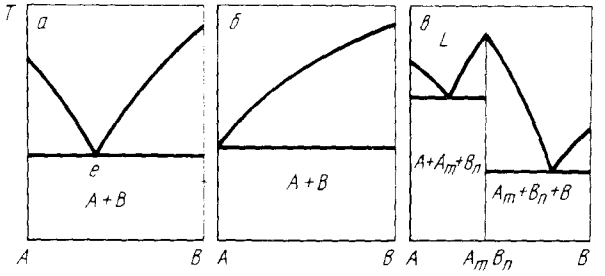


Рис. 33. Фазовые диаграммы с пренебрежимо малыми областями растворимости в твердом состоянии

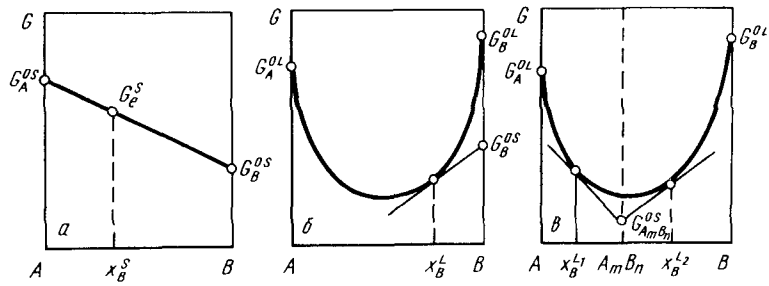


Рис. 34. Обоснование двухфазных равновесий в бинарных системах с пренебрежимо малыми областями растворимости в твердом состоянии методом геометрической термодинамики:

а – смесь двух твердых компонентов, *б* – равновесие твердого компонента и жидкого раствора, *в* – равновесие химического соединения и жидкого раствора

диаграмм состояний, показанных на рисунке с помощью метода геометрической термодинамики (рис. 34), следует считать условным или приближенным. Точнее можно сформулировать так: если бы однокомпонентные фазы в гетерогенных системах, образованных двумя и более компонентами, существовали (в данном случае компонентами считаются также недиссоциирующие химические соединения), то доказательства, приведенные в работах [125 – 127, 132], были бы абсолютно строгими. Если же полагать, что изменения энергии Гиббса пренебрежимо малы из-за ничтожно малой взаимной растворимости компонентов, то в выводах на основе геометрической термодинамики следует учитывать только температурную зависимость соответствующих величин G_i^o.

3. $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентных систем

Общие представления о $p - T - x$ диаграммах двухкомпонентных систем

Наиболее полную картину о характере взаимодействия фаз в двухкомпонентных системах дают объемные $p - T - x$ диаграммы, построенные экспериментально в координатах давление – температура – состав. Такие диаграммы характеризуют развитие фазовых областей, связанных с линиями моновариантного равновесия и тройными точками в однокомпонентных диаграммах, образующих данную двойную. На рис. 35 показаны схемы формирования двухфазных областей $s \rightleftharpoons V$, $S \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons V$ при различных давлениях. При давлении $p_I < p^*$ (p^* – давление в тройной точке) линия изобары пересекает линию моновариантного равновесия $S \rightleftharpoons V$ в точке, отвечающей температуре T_I (рис. 35, *а*). Перенеся значение этой температуры на ось температур диаграммы $T - x$ (рис. 35, *б*) и полагая образование областей растворов при добавлении компонента B в твердом и в парообразном состоянии, обнаружим формирование двухфазной области $S \rightleftharpoons V$.

Двухфазное равновесие $S \rightleftharpoons V$ обосновывается методом геометрической термодинамики точно так же, как и в случае двухфазного равновесия $S \rightleftharpoons L$. Ясно, что сублимация в двойной системе в отличие от однокомпонентной происходит в интервале температур и сопровождается перераспределением компонентов между фазами, аналогичными сегрегационному перераспределению компонентов в случае равновесия $S \rightleftharpoons L$. Если давление равно p^*, то линия изобары p^* проходит через тройную точку при температуре T_A^* (см. рис. 35, *а*). При добавлении второго компонента к компоненту A двухфазные равновесия $S \rightleftharpoons L$, $L \rightleftharpoons V$ и $S \rightleftharpoons V$, одновременно имеющиеся в тройной точке, раскрываются в соответствующие фазовые области (рис. 35, *в*). Наконец, если давление $p_{II} > p^*$, то линия изобары P_{II} пересекает линии моновариантного равновесия $S \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons V$ однокомпонентной диаграммы вещества A при температурах T_{II} и T_{III}. После перенесения T_{II} и T_{III} на диаграмму $T - x$ и добавления второго компонента B получим картину фазовых равновесий, показанную на рис. 35, *г*. Вполне естественно, что давление компонента B может не только понижать температуры фазовых переходов, как это показано на рис. 35, *б, в, г*, но и повышать их.

Заметим, что несмотря на известный произвольный характер изображения линий моновариантного равновесия на диаграмме $T - x$ (рис. 35, *б, в*) вся картина строго обусловлена количественно в соответствии с точным перенесением температур фазовых переходов для однокомпонентной системы на ординату T двухкомпонентной диаграммы. Вполне очевидно, что при постепенном понижении давления ниже p_{II} фазовые поля $(L + V)$ и $(L + S)$ будут постепенно приближаться одно к другому в соответствии с ходом кривых моновариантного равновесия $L \rightleftharpoons V$, $L \rightleftharpoons S$ на рис. 35, *а*. В момент достижения давления тройной точки p^* указанные фазовые области своими начальными точками сов-

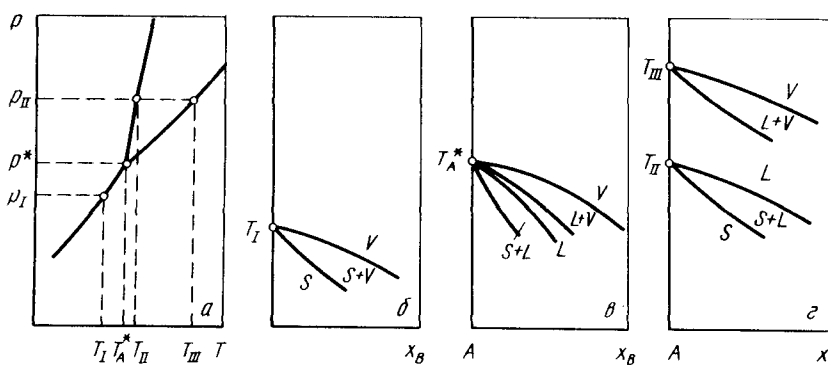


Рис. 35. Влияние концентрации компонента B на изменение характера фазовых равновесий вблизи ординаты компонента A при различных давлениях:
а – $p - T$ диаграмма компонента A; *б* – $(T - x)$ – сечение при $p = p_I$; *в* – $(T - x)$ – сечение при $p = p$; *г* – $(T - x)$ – сечение при $p = p_{II}$

падут, и в итоге получится картина фазового равновесия, показанная на рис. 35, *в*.

Из рассмотрения этой картины следует, что из одной точки на ординате компонента A, соответствующей температуре тройной точки T_A^* *однокомпонентной системы при давлении* p^* выходят четыре линии моновариантного равновесия, образующие пять фазовых областей. Установление положения этих линий возможно на основе неоднократно использованного нами для этих целей метода геометрической термодинамики. Соответствующие построения для случая, изображенного на рис. 35, *в*, приведены на рис. 36.

Положение соответствующих коннод при других температурах можно найти, как и ранее, определив составы равновесных фаз, проведя общие касательные к кривым $G \approx f(x_B)$. При этом важно иметь в виду, что начальное положение кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса для всех трех фаз при других температурах определяется, хотя и качественно, но совершенно строго (последовательность расположения) на основании графика $G^j \approx f(T)$ (рис. 16). В качестве частного случая имеем картину, представленную на рис. 36, дающую термодинамическое обоснование рассматриваемого случая фазовых соотношений для изобарического сечения, отвечающего давлению в тройной точке компонента A.

Если один из компонентов – летучий, то влияние внешнего давления на характер фазовых равновесий будет весьма существенным. Для иллюстрации этого положения на рис. 37 приведены семь изобарических сечений двухкомпонентой системы $A - B$ с летучим компонентом

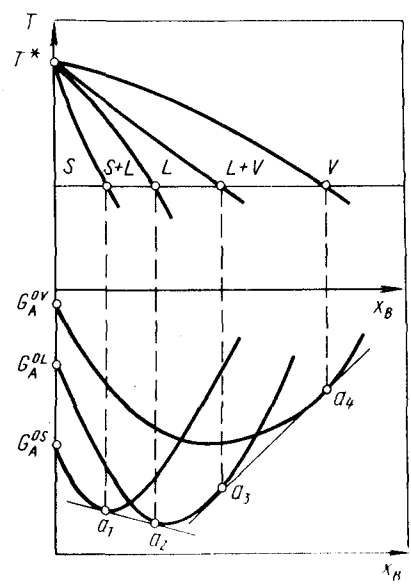


Рис. 36. Обоснование характера фазовых равновесий вблизи ординаты компонента A в случае изобарического сечения, отвечающего давлению p^* в его тройной точке, методом геометрической термодинамики (касательные a_1 a_2 и a_3 a_4 фиксируют соответственно составы равновесных фаз S и L, L и V)

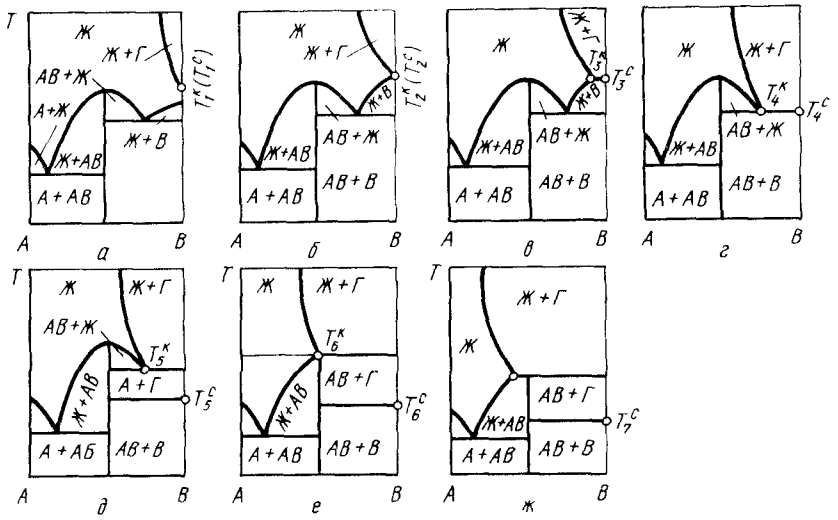


Рис. 37. Изобарические сечения $p - T - x$ диаграммы системы $A - B$ с промежуточной фазой AB и летучим компонентом B по мере снижения общего давления: $а - p = p_1$; $б - p = p_2$; $в - p = p_3$; $г - p = p_4$; $д - p = p_5$; $е - p = p_6$; $ж - p = p_7$

B [156]. В системе образуется промежуточная фаза AB. Во всех твердых фазах системы $A - B$ не наблюдается заметной растворимости твердых компонентов A и B соответственно. Из рассмотрения приведенных сечений очевидно, что по мере снижения внешнего давления в системе возникают новые двухфазные поля и нонвариантные равновесия, а при очень существенном снижении давления меняется характер плавления фазы AB: при более высоких внешних давлениях фаза AB плавилась конгруэнтно, при снижении давления до $p_7 < p_6$ характер плавления фазы $A - B$ становится инконгруэнтным.

Объемная $p - T - x$ диаграмма, построенная по ряду изобарических или изотермических сечений несет существенную информацию о характере фазовых равновесий при изменении температуры, давления и концентрации компонентов A и B. Однако построение такой диаграммы путем экспериментального исследования или расчета множества сечений вызывает заметные трудности, так как объем работы при исследовании или вычислении существенно возрастает. Поэтому на практике более распространен другой метод представления $p - T - x$ диаграмм или проекций на три плоскости $p - T$, $T - x$ и $p - x$. Этот метод, предложенный Г. Розебомом, отличается несколько меньшей наглядностью, но позволяет анализировать $p - T - x$ диаграммы, опираясь на существенно меньший объем экспериментальных или расчетных данных. Информация о $p - T - x$ диаграмме, представленная на трех проекциях – эпюрах, позволяет при необходимости построить по этим дан-

ным любое изотермическое или изобарическое сечение на основе минимальной дополнительной информации.

Ниже будет дано обоснование метода проекций при описании $p - T - x$ диаграмм и рассмотрена связь между объемной $p - T - x$ диаграммой и ее тремя проекциями, а также изобарическими и изотермическими сечениями. Проекции $p - T - x$ диаграмм представляют самостоятельный интерес при выборе технологических режимов выращивания монокристаллов соединений.

Системы с неограниченной взаимной растворимостью в твердом, жидком и газообразном состоянии

Перейдем к рассмотрению пространственной $p - T - x$ диаграммы в системе с неограниченной взаимной растворимостью в твердом, жидком и газообразном состоянии. Для пространственного изображения такой диаграммы воспользуемся прямоугольным параллелепипедом, вдоль сторон основания которого проходят оси x и T; вдоль сторон передней грани – соответственно оси p и x, а вдоль сторон боковых граней оси p и T. На боковые грани, символизирующие собой чистые компоненты A и B нанесены соответствующие $p - T$ диаграммы этих компонентов, так как показано на рис. 38. Давление и температура на диаграмме рис. 38 ограничены таким образом, что не достигаются критические точки перехода жидкости в пар, поскольку для металлических и полупроводниковых систем, являющихся предметом нашего рас-

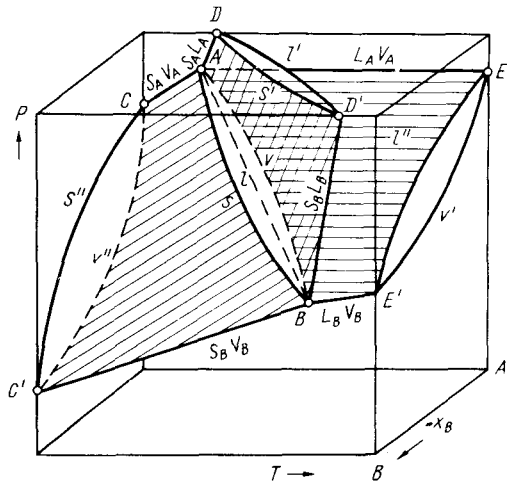


Рис. 38. Объемная $p - T - x$ диаграмма фазовых равновесий в двухкомпонентной системе с неограниченной взаимной растворимостью в твердом, жидком и газообразном состоянии (линии *AsB*, *AlB* и *AvB* получаются при пересечении соответственно следующих поверхностей:
солидуса *AsBC'S''CA* и *AДs'Д'BsA*, ликвидуса *AДl'Д'BlA* и *AEl''E'BlA* и составе пара *AvBC'v''CA* и *AEv'E'BvA*)

смотрения, эти точки лежат, как правило, за пределами применяемых на практике значений p и T. Характер фазовых равновесий в двухкомпонентных системах с критическим переходом $L \rightleftharpoons V$ подробно рассмотрен в монографии Фогеля [164].

В соответствии с характером изменений, показанным на рис. 35, линии двухфазных равновесий соединяются попарно поверхностями, образующими чечевицеобразные полости соответствующих двухфазных равновесий $S \rightleftharpoons V$, $S \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons V$. Соответствующие изотермические и изобарические сечения этих полостей делают картину фазовых равновесий, аналогичную рассмотренной выше (см. рис. 18).

Двухфазные объемы равновесий $S \rightleftharpoons V$, $S \rightleftharpoons L$ и $L \rightleftharpoons V$ пересекаются между собой, образуя поверхность, которая замыкается на боковых гранях компонентов в тройных точках однокомпонентных систем, образующих данную двойную. Отдельно эта поверхность представлена на рис. 39. Иначе эта поверхность называется трехфазным "листом".

Используя дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса выбрав в качестве общей фазу *1*, можем представить условия равновесия трех фаз (1, 2 и 3) в двухкомпонентной системе в виде следующих уравнений

$$\begin{aligned} \Delta v^{1,2}\, \mathrm{d}p &= \Delta s^{1,2}\, \mathrm{d}T + \Delta x^{1,2} (\partial^2 g/\partial x_1^2)^1\, \mathrm{d}x_1^1 ; \\ \Delta v^{1,3}\, \mathrm{d}p &= \Delta s^{1,3}\, \mathrm{d}T + \Delta x^{1,3} (\partial^2 g/\partial x_1^2)^1\, \mathrm{d}x_1^1 . \end{aligned} \qquad \text{(III. 49)}$$

Складывая эти два уравнения, окончательно получим:

$$(\Delta v^{1,2} + \Delta v^{1,3})\, \mathrm{d}p = (\Delta s^{1,2} + \Delta s^{1,3})\, \mathrm{d}T + (\Delta x^{1,2} + \Delta x^{1,3}) \frac{\partial^2 g^1}{\partial x_1^2}\, \mathrm{d}x_1^1 . \qquad \text{(III. 50)}$$

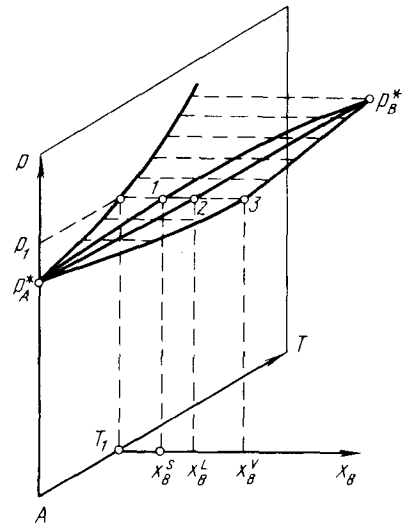


Рис. 39. Поверхность трехфазного равновесия в двухкомпонентной $p - T - x$ диаграмме в случае неограниченной взаимной растворимости компонентов во всех фазах

Это уравнение является дифференциальным уравнением рассматриваемой трехфазной поверхности.

Для удобства записи введем обозначения

$$\Delta x_1^{1,2}\,(\partial^2 g/\partial x_1^2) = \Delta\varphi^{1,2};$$
$$\Delta x_1^{1,3}\,(\partial^2 g/\partial x_1^2) = \Delta\varphi^{1,3}. \qquad \text{(III. 51)}$$

Рассмотрим геометрические особенности трехфазной поверхности на основе анализа дифференциальных уравнений, описывающих линии моновариантного равновесия в трехфазной двухкомпонентной системе. На основании формул (III. 49) с учетом (III. 51) уравнения указанных линий можно представить в виде следующих выражений

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} \Delta\varphi^{1,2} & \Delta s^{1,2} \\ \Delta\varphi^{1,3} & \Delta s^{1,3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Delta\varphi^{1,2} & \Delta v^{1,2} \\ \Delta\varphi^{1,3} & \Delta v^{1,3} \end{vmatrix}}; \qquad \text{(III. 52)}$$

$$\frac{dp}{dx_1^1} = \frac{\begin{vmatrix} \Delta s^{1,2} & \Delta\varphi^{1,2} \\ \Delta s^{1,3} & \Delta\varphi^{1,3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Delta v^{1,2} & \Delta s^{1,2} \\ \Delta v^{1,3} & \Delta s^{1,3} \end{vmatrix}}; \qquad \text{(III. 53)}$$

$$\frac{dT}{dx_1^1} = \frac{\begin{vmatrix} \Delta\varphi^{1,2} & \Delta v^{1,2} \\ \Delta\varphi^{1,3} & \Delta v^{1,3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Delta v^{1,2} & \Delta s^{1,2} \\ \Delta v^{1,3} & \Delta s^{1,3} \end{vmatrix}}. \qquad \text{(III. 54)}$$

Проанализируем полученные уравнения. Уравнение (III. 5) характеризует влияние температуры на давление в условиях сосуществования трех равновесных фаз: твердой фазы, расплава и газа. В уравнение не входит дифференциал состава, и вид его не зависит от выбора общей фазы. Это аналитическое доказательство того, что трехфазная поверхность ориентирована в пространстве так, что на плоскость $p - T$ она проектируется в виде одной линии (рис. 39). Уравнения (III. 53) и (III. 54) описывают влияние изменения концентрации (мольной доли) компонента x_1 в первой фазе на давление (III. 53) и температуру (III. 54) сосуществующих фаз. Так как вид этих уравнений зависит от выбора общей фазы, то каждая фаза, участвующая в трехфазном равновесии, будет характеризоваться своим уравнением типа (III. 53) и (III. 54). Следовательно, в $p - T - x$ координатах можно наблюдать три отдельные линии, однако все они будут находиться на одной трехфазной линейчатой поверхности образованной изотермами-изобарами и на $p - T$ и $T - x$ плоскостях трехфазная поверхность проектируется в виде трех линий.

Уравнения типа (III. 52) – (III. 54), описывающие равновесия трех фаз в двухкомпонентной системе, позволяют построить все проекции и сечения $p - T - x$ диаграмм, если известны необходимые термодинамические константы.

Рассмотрим теперь $p - T$, $T - x$, $p - x$ проекции простейшей $p - T - x$ диаграммы, изображенной в объемном варианте на рис. 38. Эти проекции даны на рис. 40.

$p - T$ проекция рассматриваемой системы по существу представляет собой $p - T$ диаграммы индивидуальных компонентов A и B; тройные точки этих диаграмм соединены линией трехфазного равновесия VLS (рис. 40, *а*). Последовательность обозначения фаз, участвующих в трехфазном равновесии, соответствует возрастающему содержанию в них компонента B.

Для выяснения особенностей трехфазной линии проанализируем ее аналитическое выражение. Раскрывая определители в уравнении (III. 52) с учетом (III. 51) и выбрав в качестве общей жидкую фазу нетрудно получить следующее соотношение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_S LS - \dfrac{x_1^S - x_1^L}{x_1^V - x_1^L}\Delta_S LV}{\Delta_V SL - \dfrac{x_1^L - x_1^S}{x_1^V - x_1^L}\Delta_V LV}. \qquad \text{(III. 55)}$$

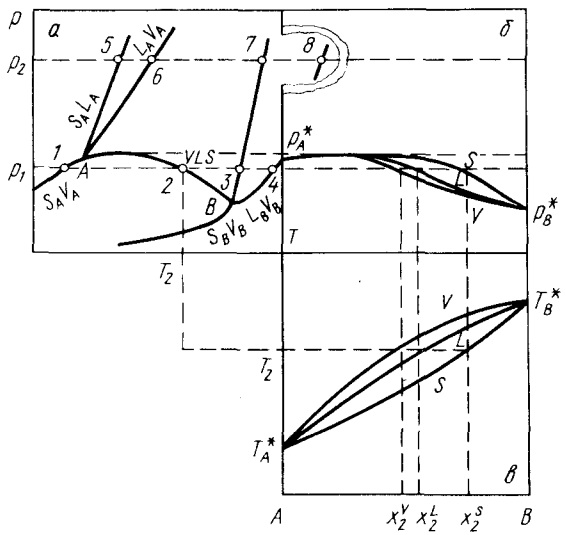


Рис. 40. Проекция $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в твердой, жидкой и газовой фазах:
а – p–T; *б* – p–x; *в* – T – x

Из уравнения (III. 55) очевидно, что форма линии трехфазного равновесия определяется знаком и величиной производной $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$. Рассмотрим с этой точки зрения правую часть уравнения (III. 55). Пренебрегая величиной объемного эффекта Δv^{SL}, который мал в сравнении с *объемными изменениями при переходе в газовую фазу* (Δv^{LV}), получим:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{x_1^V - x_1^L}{x_1^S - x_1^L} - \frac{\Delta s^{VLS}}{\Delta v^{LV}} + \frac{\Delta s^{LV}}{\Delta v^{LV}}. \qquad \text{(III. 56)}$$

Рассмотрим теперь знак производной $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ в окрестности нонвариантных точек компонентов A и B (рис. 40, *а*). Так как $T_B^* > T_A^*$ и $p_A^* > p_B^*$, то $x_1^S < x_1^L < x_1$ и предельное значение производной $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p$ в окрестности точки B равно:

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s^{LV}}{\Delta v^{LV}} - \frac{\Delta s^{LS}}{\Delta v^{LV}} \lim_{x_1 \to 0} \frac{x_1^V - x_1^L}{x_1^S - x_1^L} \to -\infty, \qquad \text{(III. 57)}$$

а в окрестности точки A

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s^{LV}}{\Delta v^{LV}} - \frac{\Delta s^{LS}}{\Delta v^{LV}} \lim_{x_1 \to 1} \frac{x_1^V - x_1^L}{x_1^S - x_1^L} =$$

$$= \frac{\Delta s^{LV}}{\Delta v^{LV}} > 0. \qquad \text{(III. 58)}$$

Из уравнений (III. 57) и (III. 58) следует, что вблизи концов линии VLS производная $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ имеет разные знаки. Учитывая, что для систем рассматриваемого типа линия трехфазного равновесия должна быть плавной кривой, на основании изложенного можно заключить что на линии VLS имеется экстремум [133].

На рис. 40, *в* изображена $T - x$ проекция рассматриваемой системы. В отличие от $p - T$ проекции на $T - x$ проекции трехфазное равновесие $V + L + S$ изображено тремя линиями: солидуса ($T_A^* S T_B^*$), ликвидуса ($T_A^* L T_B^*$) и пара ($T_A^* V T_B^*$), представляющими температурную зависимость состава трех фаз. Проиллюстрируем это на примере точки *2* на pT проекции, принадлежащей кривой трехфазного равновесия. На $T - x$ проекции эта точка отвечает равновесию твердой, жидкой и паровой фазы состава x_2^S, x_2^L, x_2^V. Линии солидуса, ликвидуса и пара аналитически описываются дифференциальными уравнениями типа (III. 54).

Обычно $T - x$ проекция расположена под $p - T$ проекциями, однако это приводит к необычному расположению осей T и x. В нашем варианте этого удалось избежать.

На рис. 40, *б* представлена $p - T$ проекция рассматриваемой системы. Так же, как и на $T - x$ проекции, трехфазное равновесие представлено тремя линиями $p_A^* V p_B^*$, $p_A^* L p_B^*$ и $p_A^* S p_B^*$, которые описывают связь давления и состава трех фаз, находящихся в равновесии. Аналитически эти линии описываются уравнениями типа (III. 54).

Рассмотрим теперь связь $p - T$, $T - x$ и $p - x$ проекций с соответствующими $T - x$ и $p - x$ сечениями и этапы их построения. На рис. 41, *а*

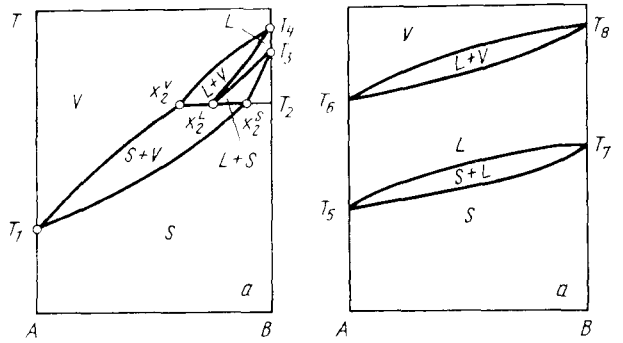


Рис. 41. Изобарические ($T - x$) сечения ($p - T - x$) диаграммы, представленной на рис. 40 при давлении:
а – $p = p_1$; *б* – $p = p_2$

и *б* изображены два изобарических сечения для давлений p_1 и p_2 (см. рис. 40). Первое сечение соответствует условию $p_B^* < p_1 < p_A^*$ второе – условию $p_B^* < p_A^* < p_2$.

Построение $T - x$ сечения начинается с определения координат пересечения изобары и соответствующих линий двухфазного равновесия (см. рис. 40, *а*). На рис. 40 показано, что изобара p_1 пересекает линию сублимации компонента A в точке *1*, а также линии плавления и кипения компонента B соответственно в точках *3* и *4*. Эти точки соответствуют температурам T_1, T_3 и T_4 на $T - x$ сечении при p_1 (рис. 41, *а*).

Изобара p_1 пересекает также линию трехфазного равновесия VLS в точке *2* при $T = T_2$ (см. рис. 40, *а*). Координаты составов x_2^V, x_2^L, x_2^S находят на $T - x$ проекции по значению температуры T_2 или на $p - T$ проек-

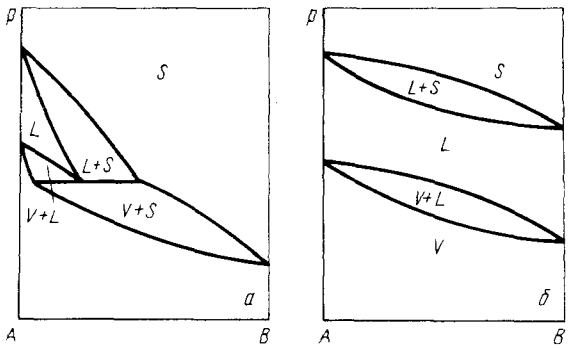


Рис. 42. Изотермические $p - x$ сечения $p - T - x$ диаграммы, представленной на рис 40 ($T_A^* < T_1 < T_B^*$; $T_2 > T_B^*$ изотермы T_1 и T_2 на рис. 40 не указаны):
а – при $T = T_1$; *б* – при $T = T_2$

ции по пересечению изобары p_1 с линиями составов жидкой, твердой и газообразной фаз. Затем на $T - x$ сечении на изотерме T_2 наносят координаты составов x_2^V, x_2^L, x_2^S. Построение сечения заканчивается соединением линиями точек, относящихся к одной и той же фазе: линией $T_1 x_2^V T_4$ – точек, относящихся к пару, линией $T_1 x_2^S T_3$ – точек, относящихся к твердой фазе и линиями $x_2^L T_4$ и $x_2^L T_3$ точек, относящихся к жидкой фазе.

Аналогично строят $T - x$ сечение при давлении p_2. Однако в этом случае изобара p_2 не пересекает линию трехфазного равновесия и на $T - x$ сечении представлены точки плавления T_5 и T_7 и точки кипения T_6 и T_8 компонентов A и B, (соответствующие точкам *5, 6, 7, 8* пересечения изобары p_2 с линиями двухфазных равновесий на рис. 40, *а*), которые попарно соединены соответствующими линиями двухфазных равновесий (рис. 41, *б*).

На рис. 42 представлены два $p - x$ сечения, построенные таким же способом, как было описано выше.

Сначала по координатам точек пересечения изотерм и линий двухфазного равновесия на $p - T$ проекции определяют соответствующие давления; составы фаз (составляющих трехфазное равновесие) находят по координатам точек пересечения изотерм с линиями ликвидуса, солидуса и пара на $T - x$ проекции, а затем плавными линиями соединяют точки, отвечающие одной и той же фазе.

$p - T - x$ диаграмма бинарной системы $A - B$, с ограниченными твердыми растворами

$p - T$ проекция системы, не образующей промежуточной фазы AB и с ограниченными твердыми растворами, представлена на рис. 43, *а*. Видно, что трехфазное равновесие представлено четырьмя ветвями: $VS_A S_B$, $S_A L S_B$, $VS_A L$ и VLS_B, которые пересекаются в четверной инвариантной точке Q, где осуществляется равновесие твердых фаз S_A, S_B, жидкости и пара. По положению точки Q на $p - T$ диаграмме относительно координат точек A и B можно судить о типе $T - x$ и $p - x$ проекций $p - T - x$ диаграмм. Если $T_Q < T_A^*$ и $T_Q < T_B^*$, проекция $T - x$ будет эвтектического типа, если величина T_Q занимает промежуточное положение между тройными точками компонентов, то $T - x$ проекция имеет перитектический тип. Аналогично, если $p_Q < p_A^*$ и $p_Q < p_B^*$ проекция $p - x$ относится к эвтектическому типу, а если p_Q занимает промежуточные положения между p_A^* и p_B^* $p - x$ диаграмма будет перитектического типа.

В рассматриваемом случае (рис. 43) будем иметь $T - x$ и $p - x$ проекции эвтектического типа. Линия $S_A L S_B$ отвечает зависимости эвтектической температуры от давления. Линии $VS_A S_B$, $VS_A L$, VLS_B представляют температурную зависимость давления для соответствующих трехфазных равновесий.

На рис. 43, *в* представлена $T - x$ проекция, которая имеет, кроме температур нонвариантных точек T_A^* и T_B^* индивидуальных A и B, че-

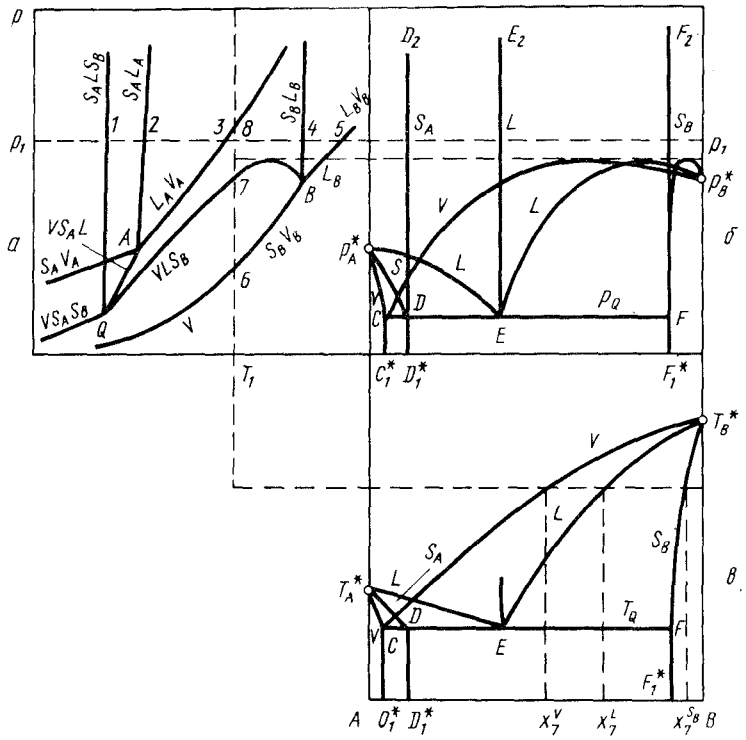


Рис. 43. Проекция $p - T - x$ диаграммы бинарной системы с разрывом растворимости в твердом состоянии:
а – p–T; *б* – p–x; *в* – T–x

тырехфазное равновесие при температуре T_Q. На линии эвтектики располагаются составы эвтектической точки E, "паровой эвтектики" C и составы D и F фаз S_A и S_B, отвечающие этому четырехфазному равновесию. Из точек T_A^* и T_B^* соответственно "выходят" линии состава пара, жидкости и твердых фаз, соответствующие трехфазным равновесиям VS_AL и VLS_B (отмеченные на рис. 43, *в* индексами V, L, S_A, S_B), ниже эвтектической линии наблюдается трехфазное равновесие $V(CC_1^*)S_A\,(DD_1^*)S_B\,(FF_1^*)$.

На рис. 43, *б* дана $p - x$ проекция системы (p_A^*, p_B^*, p_Q соответствуют давлению в нонвариантных точках A, B, Q) эвтектического типа. Соответственно точки p_A^* и p_B^* соединены с точками D и F линиями состава твердых фаз, с точкой E – линиями состава расплава, а с точкой C – линией состава пара. Каждая из этих троек линий отвечает равновесиям VS_AL и VLS_B. На линиях p_B^*F, p_B^*E и p_B^*C, как и на линии QB (рис. 43, *а*), наблюдается максимум давления. Линии CC_1^*, DD_1^*, FF_1^* так же, как и на $T - x$ проекции, соответствуют равновесию VS_AS_B и отвечают ба-

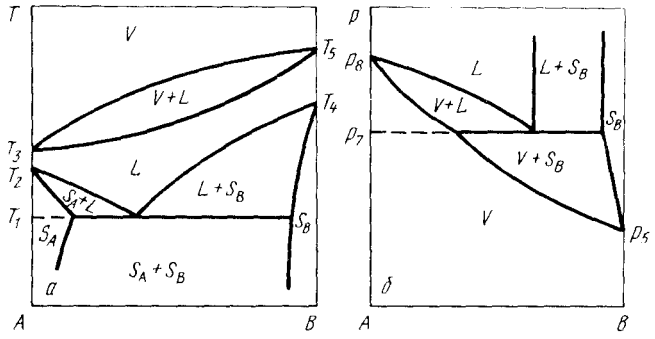


Рис. 44. Изобарическое $T - x$ сечение при $p = p_1$ (*а*), $p - T - x$ диаграммы, показанной на рис. 43 при $p = p_1$; изотермическое $p - x$ сечение (*б*) $p - T - x$ диаграммы, показанной на рис. 43 при $T = T_1$

рической зависимости составов этих фаз. Линии DD_2, EE_2 и FF_2 характеризуют трехфазное равновесие $S_A L S_B$. Так как мольные объемы конденсированных фаз мало изменяются с увеличением давления, то эти линии почти вертикальны. Наблюдающиеся на $T - x$ и $p - x$ проекциях пересечения, не обозначенные буквами, на самом деле кажущиеся так как соответствующие линии разнесены в пространстве объемной диаграммы.

Приведенные на рис. 43 проекции позволяют строить по ним $T - x$ (p = const) и $p - x$ (T = const) сечения. Как в предыдущем случае, температуру или давление определяют по координатам точек пересечения изобар или изотерм с соответствующими линиями на $p - T$ проекции. Составы же фаз, участвующих в трехфазном равновесии, находят по пересечению изобар и изотерм с соответствующими линиями на $p - x$ или $T - x$ проекциях. Далее соединяют линиями точки, относящиеся к соответствующим фазам. На рис. 44 представлены $T - x$ и $p - x$ сечения $p - T - x$ диаграммы, изображенной на рис. 43.

На рис. 44, *а* представлен случай, когда изобара p_1 (рис. 43, *а*) пересекает в точке *1* линию трехфазного равновесия $S_A L S_B$, в точке *2* – линию двухфазного равновесия $S_A L_A$, в точке *3* – линию двухфазного равновесия $L_A V_A$, в точке *4* – линию двухфазного равновесия $S_B L_B$ и в точке *5* – линию двухфазного равновесия $L_B V_B$. Координаты составов S_A, S_B и жидкости L, равновесной с ними, проще всего найти по $p - x$ проекции (см. рис. 43, *б*). Нижняя часть $T - x$ сечения (рис. 44, *а*) представляет конденсированную часть системы $A - B$, а верхняя часть ее – равновесие расплава непрерывно изменяющегося состава с паром.

На рис. 44, *б* представлено $p - x$ сечение при $T = T_1$; изотерма пересекает в точке *6* линию двухфазного равновесия $S_B V_B$ (давление p_6), далее линию трехфазного равновесия VLS_B в точке *7* (давление p_7).

Координаты составов S_B, L и V легко определить из $T - x$ проекции. Двухфазная область $L - S_B$ ограничена с обеих сторон практи-

чески вертикальными линиями. В точке 8 (давление p_8) изотерма пересекает равновесие $L_A V_A$, координата которого отвечает давлению пара вещества A при $T = T_1$.

$p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы с промежуточным соединением AB

Рассмотрим $p - T - x$ диаграмму с конгруэнтно плавящимся и конгруэнтно сублимирующимся соединением. Наибольший интерес представляет $p - T - x$ диаграмма с промежуточным соединением AB. Очевидно, что построение объемной $p - T - x$ диаграммы для этого случая сложно в основном из-за экспериментальных трудностей и большого объема работы. По тем же причинам далеко не всегда представляется возможным построить и ряд сечений такой диаграммы. Поэтому наиболее реально использовать метод проекций и далее воспроизвести по ним некоторое ограниченное число сечений, необходимых для решения конкретных задач.

Пусть система имеет промежуточное соединение S_{AB} с температурой плавления T_{AB}, образующее две эвтектики Q_1 и Q_2 с компонентами A и B. Предположим, что

$$T_{Q_1} < T_A^* < T_{Q_2} < T_{AB} < T_B^* .$$

Будем считать, что пар в системе состоит из атомарных A и B молекул AB и между парциальными давлениями компонентов сохраняются следующие соотношения: $p_A^* < p_B^* < p_{AB}$. На рис. 45, *а* дана $p \quad T$ проекция рассматриваемой системы. Кроме моновариантных двухфазных равновесий с участием компонентов A и B, моновариантных трехфазных равновесий VS_AL и VLS_B, включающих твердые растворы на основе чистых компонентов, на рис. 45, *а* представлены моновариантные трехфазные равновесия с участием твердой фазы AB: VS_AS_{AB}, S_ALS_{AB}, VLS_{AB}, $VS_{AB}L$, $S_{AB}VL$, $S_{AB}VS_B$, $S_{AB}LS_B$. Четырехфазные равновесия VS_ALS_{AB} и $S_{AB}VLS_B$ на $p - T$ диаграмме проектируются в виде точек Q_1 и Q_2 как точек пересечения четырех линий соответствующих трехфазных равновесий. Последовательность обозначений равновесных фаз соответствует возрастанию в них компонента B. При интерпретации такой достаточно сложной $p - T$ проекции следует различать "истинные" (точки пересечения A, Q_1, Q_2 и B) и кажущиеся "проекционные" точки пересечения (на диаграмме не обозначены).

На $p - T$ проекции представлены также линии конгруэнтной сублимации $S_{AB} = V$ и конгруэнтного плавления $S_{AB} = L$ (обе изображены на рис. 45, *а* пунктиром). Эти линии касаются линии трехфазного равновесия в точках конгруэнтной сублимации U и M_T – конгруэнтного плавления AB. Отметим, наконец, что при выбранных соотношениях температур и давлений, линия трехфазного равновесия между Q_1 и Q_2 оказывается гладкой непрерывной кривой. Это следует из анализа уравнения (III. 52).

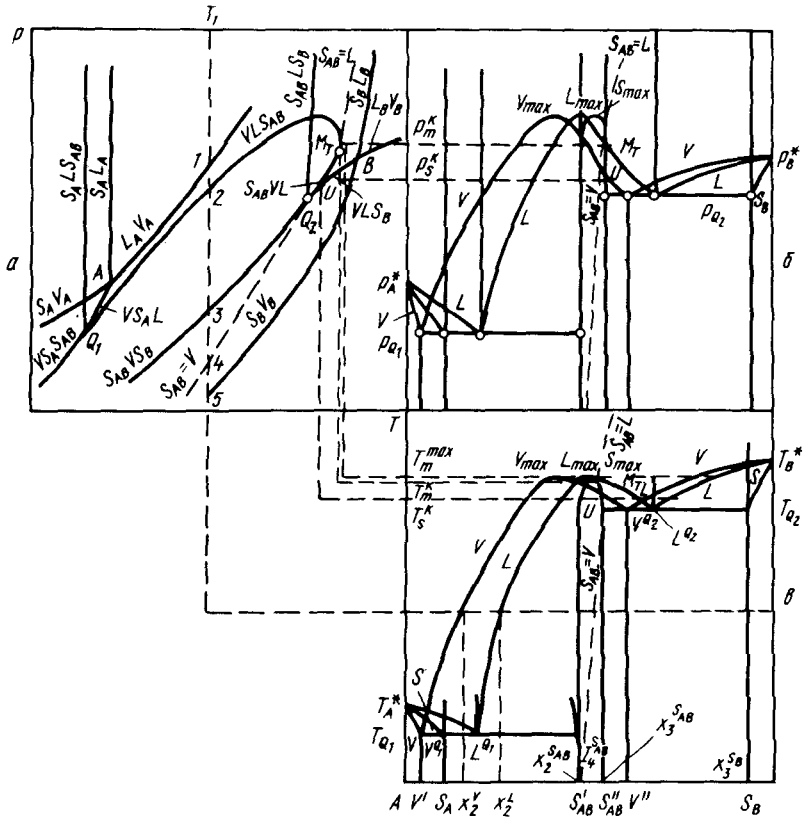


Рис. 45. Проекции $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы с химическим соединением AB:
а – p–T; *б* – T–x; *в* – p–x

Наиболее наглядная информация о превращении фаз в двухкомпонентной системе рассматриваемого типа содержится на $T - x$ проекции (рис. 45, *в*). На этом рисунке представлены: твердые фазы S_A, S_B и S_{AB} с небольшими областями гомогенности. Фазы S_A и S_B характеризуются температурами нонвариантных точек T_A^* и T_B^* чистых компонентов, а твердая фаза S_{AB} – максимальной температурой плавления соединения T_m^{max} и температурами нонвариантных точек конгруэнтного плавления T_m^K и конгруэнтной сублимации T_s^K. Линии солидуса состоят из трех отдельных участков $T_A^*S_A$, $S'_{AB}S_{max}S''_{AB}$ и $T_B^*S_B$. Линии ликвидуса и пара состоят также из трех ветвей. Эти ветви линий ликвидуса и состава пара соответственно попарно пересекаются в точках, отвечающих составам жидких L^{Q_1} и L^{Q_2} и паровых V^{Q_1} и V^{Q_2} эвтектик. Таким образом, линия ликвидуса ограничена точками

$T_A^* L^{Q_1} L_{max} L^{Q_2} T_B^*$. Очертания линии состава пара сложнее. Она состоит из пяти участков $T_A^* V^{Q_1}$, $V^{Q_1} V_{max} V^{Q_2}$, $V^{Q_2} T_B^*$, $V^{Q_1} V'$, $V^{Q_2} V''$. Первые три участка образуют линию состава пара, которая описывает совместно с линией ликвидуса и линиями солидуса составы фаз, участвующих в трехфазных равновесиях типа $S + L + V$. Два других участка отвечают двум трехфазным равновесиям $VS_A S'_{AB}$ и $S''_{AB} VS_B$.

Эвтектические температуры T_{Q_1} и T_{Q_2} на $T - x$ проекции отвечают положению прямых линий, соединяющих составы фаз S_A, S'_{AB}, L и V и S''_{AB}, V, L и S_B, участвующих в двух четырехфазных нонвариантных равновесиях.

Составы фаз при максимальной температуре плавления T_m^{max} обозначены V_{max}, L_{max}, S_{max}. На $T - x$ проекции наблюдаются две точки пересечения: линии состава фазы AB и линии пара в точке U, а также линии состава фазы AB и линии ликвидуса в точке M_T. Первое пересечение характеризует равенство составов $S_{AB} = V$, а второе – равенство составов $S_{AB} = L$, т.е. в первом случае наблюдается конгруэнтная сублимация, а во втором случае конгруэнтное плавление.

Выше точки U конгруэнтная сублимация невозможна. Уменьшение давления смещает позицию точки U вдоль пунктирной линии, идущей из точки U вниз внутри границ состава твердой фазы S_{AB}. Эта линия называется линией конгруэнтной сублимации. Позиция точки M_T под влиянием роста давления также будет смещаться вдоль некоторой кривой вверх. Эта линия обозначена на рис. 45, *в* пунктиром и является линией конгруэнтного плавления $p - T$ диаграммы.

На диаграмме рассматриваемого типа не наблюдается равновесие конгруэнтного испарения и, следовательно, линия конгруэнтного испарения $L \rightleftharpoons V$ отсутствует.

На рис. 45, *б* изображена $p - x$ проекция рассматриваемой системы. Сплошные линии представляют собой зависимость состава фаз, участвующих в трехфазном равновесии, от давления. Они соединяют нонвариантные точки, которые соответствуют давлению p_A, p_{Q_1}, p_{Q_2}, p_B^*. Состав фаз, отвечающих нонвариантным равновесиям Q_1 и Q_2 на рис. 45, *а*, представлен четырьмя точками, на горизонтальных линиях, при давлениях p_{Q_1} и p_{Q_2}. В сторону высоких давлений из этих точек "выходят" линии, отвечающие равновесиям $S_A + L + S'_{AB}$ и $S_B + L + S''_{AB}$, а в сторону низких давлений – равновесиям $V + S_A + S'_{AB}$ и $S''_{AB} + V + S_B$. Пунктирные линии на $p - x$ проекции описывают, как это уже указывалось, бариическую зависимость точек конгруэнтной сублимации $S_{AB} \rightleftharpoons V$ и конгруэнтного плавления $S_{AB} \rightleftharpoons L$. На практике $p - x$ сечение таких $p - T - x$ диаграмм используют для построения изобарических сечений объемной $p - T - x$ диаграммы.

В зависимости от взаимного положения сопряженных линий солидуса, ликвидуса, пара и нонвариантных точек их пересечения можно выделить типы $p - T - x$ диаграмм [133], в которых конгруэнтно плавящиеся соединения: 1) сублимируются и испаряются инконгруэнтно; 2) сублимируются конгруэнтно, испаряются инконгруэнтно; 3) субли-

мируются инконгруэнтно, испаряются конгруэнтно; 4) сублимируются и испаряются конгруэнтно. Первый случай характеризуется преобладанием в паре одного из компонентов, т.е. $p_B^* > p_A^*$ и $p_B^* > p_{AB}$. Этот случай наблюдается в системах $A^{III} - B^V$, Hg – Te. Во втором случае в паре возрастает содержание молекул соединения: $p_B^* > p_{AB} > p_A^*$ и наблюдается пересечение сопряженных линий солидуса и пара. Диаграммы такого вида характерны для систем Pb – B^{VI}. В третьем случае возможно пересечение сопряженных линий ликвидуса и пара. Такое пересечение может наблюдаться в точке, достаточно удаленной по составу от области существования фазы S_{AB}, поэтому понятие конгруэнтного испарения для такого случая несколько формально. Наконец, четвертый случай характеризуется существенно отрицательными ($p_{AB} \ll p_B^*$ и $p_{AB} \ll p_A^*$) или положительными отклонениями ($p_{AB} > p_A^*$ и $p_{AB} > p_B^*$) свойств растворов-расплавов от свойств идеальных растворов. Такие диаграммы с отрицательными отклонениями установлены для систем $A^{II} - B^{VI}$, кроме Hg – Te. Примером положительных отклонений является образование газофазных монооксидов SiO и GeO термодинамически нестабильных в конденсированной фазе [161].

Рассмотрим сечения $p - T - x$ диаграмм. Наибольший интерес для выявления особенностей конгруэнтной сублимации фазы S_{AB} представляет изотермическое $p - x$ сечение при температуре T_1, если $T_A^* < T_1 < T_{Q_2}$. В этом случае трехфазные равновесия осуществляются в двух точках *2* и *3* (рис. 45, *а*) при давлениях, соответствующих пересечениям изотермы T_1 и трехфазных линий. Составы равновесных фаз находим по пересечениям изотермы с линиями пара, ликвидуса и солидуса на $T - x$ проекции (рис. 45, *в*): точке *2* на линии VLS_{AB} отвечают фазы x_2^V, x_2^L, $x_2^{S_{AB}}$, а точке *3* на линии $S_{AB}VS_B$ – фазы $x_3^{S_{AB}}$, x_3^V, $x_3^{S_B}$. Координаты двухфазных равновесий определяем по точкам пересечения изотерм с соответствующими двухфазными линиями. Нахо-

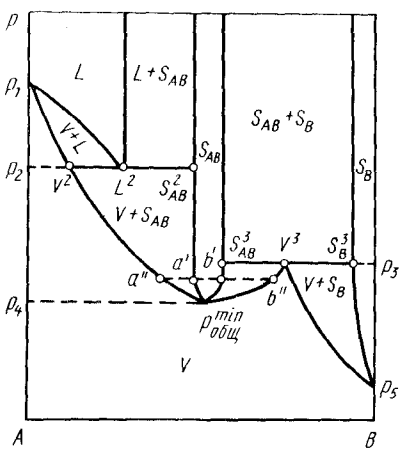


Рис. 46. Изотермическое $p - x$ сечение при $T = T_1$ пространственной $p - T - x$ диаграммы, проекции которой показаны на рис. 45

дим следующие точки пересечения изотермы: точку *1* – с линией $S_A V_A$, точку *4* – с линией $S_{AB} = V$, точку *5* – с линией $S_B V_B$. Промежуточная твердая фаза S_{AB} находится в равновесии с паром в некоторой области давлений, и обе фазы имеют разный состав. Только в одной точке *4* (рис. 45, *а*) их составы одинаковы. Соединяя прямыми соответствующие точки нонвариантных (T_1 = const) равновесий V^2, L^2, S^2_{AB} и $S^3_{AB'}$ V^3, S^3_B и плавными линиями точки, принадлежащие к одинаковым фазам, получаем искомое $p - x$ сечение (рис. 46). В точке с давлением p_4 имеем минимум давления $p^{\min}_{\text{общ}} = p_4$, где составы пара и фазы S_{AB} совпадают. Так же как и для точки $T^{\max}_m$ положение точки $p^{\min}_{\text{общ}}$ обычно не соответствует стехиометрическому составу. Существенно, что для $p - x$ сечений, построенных при температурах $T > T^k_s$ минимум давления пара не наблюдается.

Если нагревать фазу S_{AB} состава a' или b' в условиях, когда пар непрерывно, но достаточно медленно удаляется, то состав фазы S_{AB} бу-

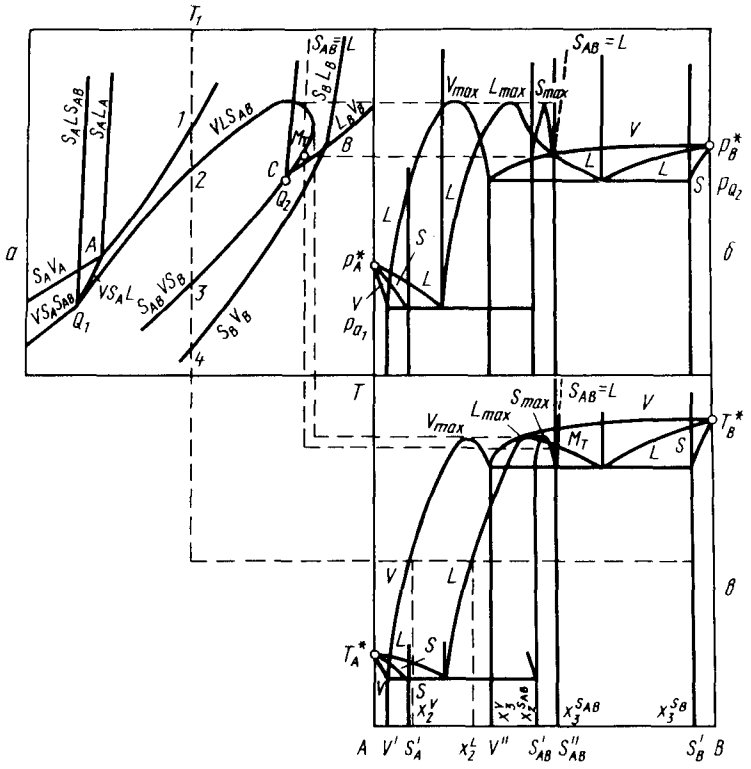


Рис. 47. Проекции $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы с промежуточной фазой *AB*, плавящейся конгруэнтно, но сублимирующейся и испаряющейся инконгруэнтно

дет смещаться в точку минимума по линии $a'p^{min}_{общ}$ или $b'p^{min}_{общ}$. Состав пара также смещается в точку $p^{min}_{общ}$ по линии состава пара $a''p^{min}_{общ}$ или $b''p^{min}_{общ}$. В точке $p^{min}_{общ}$ осуществляется конгруэнтная сублимация фазы S_{AB}.

Рассмотрим двухкомпонентную систему с промежуточным соединением AB, плавящимся конгруэнтно, но сублимирующимся и испаряющимся инконгруэнтно, т.е. с разложением. Три проекции такой $p - T - x$ диаграммы даны на рис. 47. Рассмотрим лишь основные особенности $p - T$, $T - x$ и $p - x$ проекций, отличающие эти соединения от случая конгруэнтного плавления и конгруэнтной сублимации соединения AB (см. рис. 45). На $p - T$ проекции этой системы отсутствует линия $S_{AB} = V$, соответствующая процессу сублимации соединения (рис. 47, *а*). Соответственно на $p - x$ и $T - x$ проекциях отсутствуют точки пересечения линий состава пара и состава фазы S_{AB} (рис. 47, *б*, *в*), отвечающие равенству составов $x^{S}_{AB} = x^{V}_{AB}$. Это приводит к тому, что точка максимума линии состава пара достаточно далеко отстоит от максимума линий состава твердой фазы S_{AB} и состава расплава.

На обеих проекциях, естественно, представлены точки пересечения линий расплава и состава промежуточного соединения S_{AB}, характеризующие конгруэнтное плавление соединения AB.

На рис. 48 показано $p - x$ сечение при $T = T_1$. На $p - T$ проекции эта изотерма пересекает линии двухфазных и трехфазных равновесий соответственно в точках *1*, *2*, *3* и *4* (см. рис. 47, *а*). На этом сечении не наблюдается минимум давления пара в точке состава соединения AB, так как его сублимация происходит инконгруэнтно. Описанный тип $p - T - x$ диаграммы соответствует поведению соединения $A^{III}B^{V}$ в процессе плавления и испарения.

Различие в поведении конгруэнтно и инконгруэнтно сублимирующихся соединений отчетливо видно при сравнении соответствующих

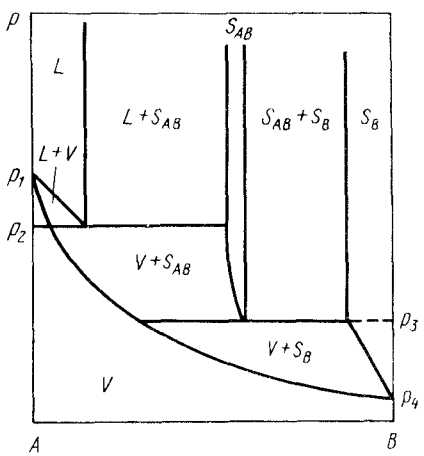


Рис. 48. Изотермическое ($T = T_1$) $p - x$ сечение $p - T - x$ диаграммы, представленной на рис. 47

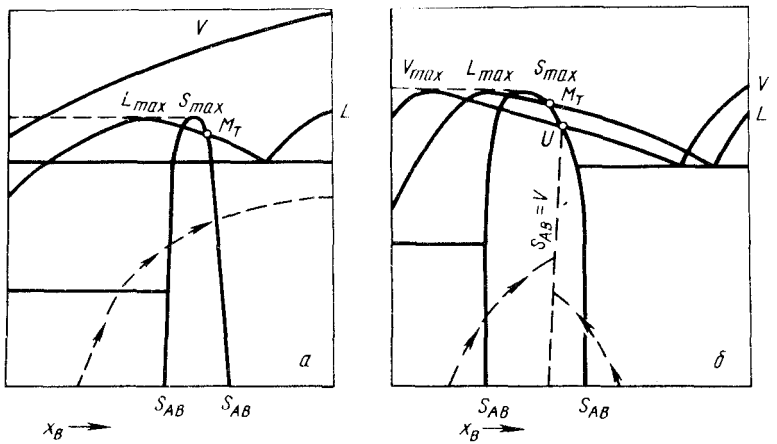


Рис. 49. Изменение состава соединения AB при сублимации

$T - x$ проекций (рис. 49). Пунктирными линиями со стрелками на этих проекциях изображены пути изменения состава промежуточного соединения, испаряющегося инконгруэнтно (*а*) и конгруэнтно (*б*), при сублимации их при условии конденсации пара на хорошо охлаждаемой поверхности или при поглощении его в бесконечном объеме. На рис. 49, *б* точка U – максимальная точка конгруэнтной сублимации. Понятно, что в случае инконгруэнтной сублимации пунктир, характеризующий изменение состава промежуточной фазы, может пересечь обе ее границы, если исследуемый образец будет двухфазным и обогащенным более летучим компонентом (рис. 49, *а*). Конгруэнтно сублимирующийся состав может быть достигнут при сублимации образцов, обогащенных как компонентом A, так и компонентом B (рис. 49, *б*), поскольку линии конгруэнтной сублимации отвечает минимум давления пара (см. рис. 46).

Очевидно, что при пересечении фазовых границ на пунктирных линиях изменения состава образца при сублимации будут наблюдаться изломы. Это обычно используют для определения границ области гомогенности промежуточной фазы AB тензиметрическим методом. На рис. 50 представлена часть системы сульфид сурьмы – иодид сурьмы в области промежуточной фазы SbSI, область гомогенности которой изучена тензиметрическим методом при испарении образца известного состава в замкнутую мембранную камеру известного объема при изменении давления и температуры. Состав образца менялся из-за испарения из него трийодида сурьмы. Поскольку все параметры, необходимые для расчета составов в процессе эксперимента, известны и контролировались с высокой точностью, границы фазы S_{SbSI} были определены с погрешностью меньше ± 0,1 % (мол.) Sb_2S_3 [165].

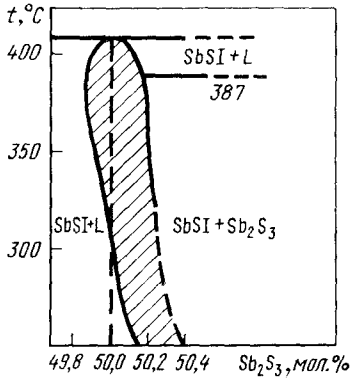


Рис. 50. Область гомогенности на основе соединения SbSI на $T - x$ диаграмме системы $SbI_3 - Sb_2S_3$ [165]

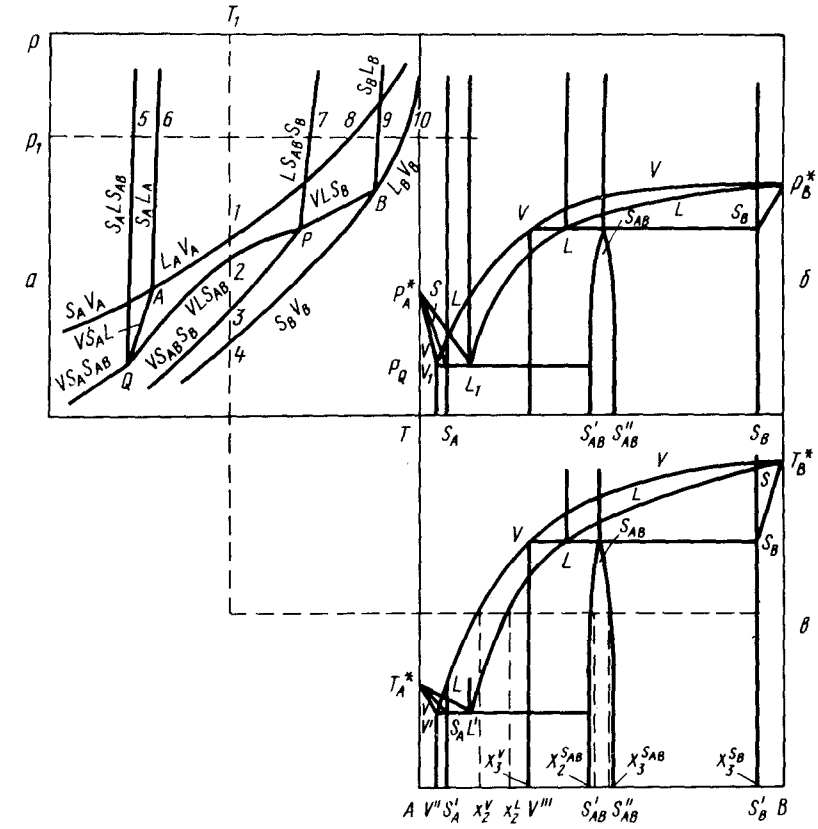


Рис. 51. Проекции $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы с промежуточной фазой, плавящейся, сублимирующейся и испаряющейся инконгруэнтно

Рассмотрим, наконец, $p - T$, $T - x$ и $p - x$ проекции $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентной системы $A - B$ с промежуточной фазой AB, плавящейся, сублимирующейся и испаряющейся инконгруэнтно.

На рис. 51 представлены три соответствующие проекции такой системы. Точка P (рис. 51, *а*) на $p - T$ проекции является перитектической или точкой инконгруэнтного плавления фазы S_{AB}. Ниже и левее этой точки наблюдаются трехфазные равновесия $VS_{AB}S_B$ и VLS_{AB} с участием промежуточной фазы S_{AB}. Согласно правилу фаз, в точке P осуществляется нонвариантное равновесие четырех фаз (V, S_{AB}, L, S_B). После исчезновения фазы AB становится возможен дальнейший рост температуры, и трехфазное равновесие VLS_B характеризуется линией PB. В точке P начинается линия трехфазного равновесия $LS_{AB}S_B$, характеризующая зависимость температуры инконгруэнтного плавления от давления, а также трехфазное равновесие $VS_{AB}S_B$.

Рис. 51, *б, в* представляют собой $p - x$ и $T - x$ проекции системы $A - B$. Инконгруэнтный характер плавления и сублимации отчетливо виден, если анализировать составы твердых и жидких фаз, находящихся в равновесии вдоль прямой $VLS_{AB}S_B$. Столь же четко инконгруэнтный характер сублимации и плавления виден и по взаимному расположению линий состава твердой фазы S_{AB} и линий состава расплава T_B^*LL' и пара T_B^*VV' (рис. 50, *в*) или по взаимному расположению линий состава фазы S_{AB} и линий состава расплава $P_B^*LL_1$ и состава пара $P_B^*VV_1$ (рис. 51, *б*). На рис. 48 представлено сечение при $T = T_1$, проходящее через точки $1 - 4$, а на рис. 52 сечение при $P = P_1$ проходящее через точки 5 — 10 на $P - T$ проекции (рис. 51, *а*). Рис. 52 хорошо иллюстрирует инконгруэнтный характер плавления промежуточной фазы AB.

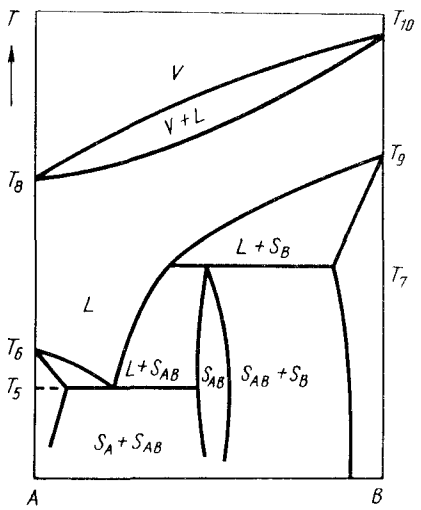


Рис. 52. Изобарическое ($T - x$) сечение $p - T - x$ диаграммы показанной на рис. 51, при давлении $p = p_1$

В случае инконгруэнтного плавления соединения AB возможны только первые три сочетания этого равновесия с процессами сублимации и испарения, перечисленные выше для конгруэнтно плавящегося соединения [133].

В заключение отметим, что в данном разделе приведены лишь самые общие представления о $p - T - x$ диаграммах. Желающих ознакомиться с более детальным описанием $p - T - x$ диаграмм мы отсылаем к специальным руководствам, целиком посвященным этому вопросу [133, 158 – 160, 163, 164].

Глава IV.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

1. Обобщенное понятие раствора. Термодинамическая классификация растворов

Растворами называют такие системы переменного состава, в которых одно вещество сравнительно равномерно распределено в среде другого или других веществ. Мы употребили выражение "сравнительно равномерно", поскольку полное однородное распределение встречается крайне редко. Раствор в общем случае может иметь любое агрегатное состояние: твердое, жидкое или газообразное, т.е. различают газовые, жидкие и твердые растворы. Жидкие растворы делят на две группы: растворы неэлектролитов и растворы электролитов. В случае газообразной системы более принято говорить о газовой смеси, а не о газовом растворе.

Процесс растворения отнюдь не представляет собой простого распределения молекул или ионов, поскольку в большинстве случаев он связан с проявлением различных взаимодействий между разно- и одноименными частицами. Это обусловливает природу раствора и степень отклонения от идеальных закономерностей.

Состояние растворенного вещества даже в очень разбавленном жидком растворе заметно отличается от состояния его молекул в газе. Об этом весьма наглядно свидетельствует хотя бы то, что теплота растворения твердого вещества обычно очень близка к теплоте плавления и значительно отличается от теплоты сублимации.

С термодинамической точки зрения деление составляющих раствор веществ на растворитель и растворенное вещество условно, особенно для систем, представляющих собой непрерывные ряды растворов. Обычно растворителем называют вещество, присутствующее в растворе в значительно большем количестве по сравнению с другими веществами, либо вещество, которое в чистом виде при данных условиях имеет такое же агрегатное состояние, в котором находится раствор (если другие в чистом виде имеют иное агрегатное состояние). Условимся в дальнейшем растворитель обозначать индексом 1, а индексы 2, 3... относить к различным растворенным веществам. Значения экстенсивных свойств

раствора зависят от общего количества каждого из составляющих веществ, а интенсивных свойств — от их относительного количества или состава.

Для измерения концентраций в термодинамике растворов неиболее употребителен способ, основанный на представлении о мольных [см. уравнения (I. 1) и (I. 2)] или весовых ($\omega_i = M_i^0/M$, $\Sigma\,\omega_i = 1$) долях, где M — масса раствора. Другими способами выражения концентрации (в особенности для разбавленных растворов) являются мольно-объемная концентрация и моляльность [4, 22], определяемые из выражений

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{\sum\limits_i n_i v_i^0} = \frac{x_i}{x_1 v_1^0 + \sum\limits_i x_i v_i^0}, \qquad \text{(IV. 1)}$$

$$m_i = 1000\, n_i/n_1 M_1^0 = 1000\, x_i/x_1 M_1^0 \qquad \text{(IV. 2)}$$

соответственно, где $i = 2, 3, \ldots$.

Термодинамическая классификация растворов основана на характере уравнений для химических потенциалов компонентов раствора.

Так, идеальный — это такой раствор, в котором для каждого компонента справедливо выражение

$$\mu_i^{id}(T, p, x) = \mu_i^{\oplus}(T, p) + RT \ln x_i, \qquad \text{(IV. 3)}$$

где $\mu_i^{\oplus}(T,\ p)$ — химический потенциал i-того вещества в стандартном состоянии. Член $RT \ln x_i$ соответствует изменению химического потенциала в результате смещения (при образовании идеального раствора).

По аналогии с уравнением (IV. 3) зависимость химических потенциалов компонентов неидеального раствора от концентрации можно записать [166] в виде

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^{\oplus}(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i, \qquad \text{(IV. 4)}$$

где γ_i — коэффициент активности.

Согласно работе [4], зависимость $\mu_i^{\oplus}(T,\ p)$ от давления в конденсированном идеальном растворе определяется выражением

$$\mu_i^{\oplus}(T, p) = \mu_i^*(T) + p\, v_i^{id}(T, 0)\left(1 - \frac{1}{2}\, \beta_{T,\,i}^{id}\, p\right), \qquad \text{(IV. 5)}$$

где $\bar{v}_i^{id}(T,\ 0)$ — экстраполированный на нулевое давление парциальный мольный объем компонента i в идеальном конденсированном растворе при температуре T, $\beta_{T,\,i}^{id}$ — коэффициент изотермической сжимаемости i-того компонента.

Из сравнения выражений (II. 53), (II. 54), (IV. 3) и (IV. 5) следует, что химические потенциалы в смеси идеальных газов и в идеальном конденсированном растворе одинаково зависят от мольной доли, но несмотря на сходство в записи выражений (II. 53) и (IV. 3) зависимость химического потенциала от приложенного давления в этих двух случаях совершенно различна.

Общее условие идеальности, как легко установить, сравнив соотно-

шения (IV. 3) и (IV. 4), заключается в том, что для идеального раствора во всей области концентраций

$$\gamma_i(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1}) = 1 \quad (i = 1, 2, \ldots, k).$$

Преимущество использования коэффициентов активности состоит в том, что они позволяют в уравнениях для неидеального раствора сохранить формальное сходство с уравнениями для идеальных растворов. Коэффициент активности растворителя в противоположность коэффициентам активности растворенных веществ, как показывает опыт, не всегда является наиболее подходящей функцией для измерения отклонений от идеальности. Поэтому для растворителя можно вместо коэффициента активности использовать другой поправочный фактор, называемый осмотическим коэффициентом Бьеррума и Гуггенгейма [44], который вводят следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^{\oplus}(T, p) + \Phi RT \ln x_1 , \qquad \text{(IV. 6)}$$

где $\Phi \to 1$ при $x_1 \to 1$ и $x_{2,\ 3\ldots} \to 0$. Сопоставляя это выражение с уравнением (IV. 4), найдем, что

$$\Phi - 1 = \ln \gamma_1 / \ln x_1 . \qquad \text{(IV. 7)}$$

При использовании осмотического коэффициента формальное сходство с уравнением для идеальных растворов отчасти теряется, но зато коэффициент Ф намного больше чувствителен к небольшим отклонениям от идеальности, чем коэффициент активности.

2. Системы сравнения термодинамических свойств растворов, функции смешения и законы идеальных растворов

На практике наибольшее распространение получили следующие два способа нормировки стандартного состояния.

1. Симметричный – для растворов, в которых оба компонента выступают как равноправные. Здесь за стандартное состояние каждого из компонентов принимают состояние чистого компонента при тех же значениях температуры и давления, что и рассматриваемый раствор. Для всех компонентов стандартные значения химических потенциалов равны мольным энергиям Гиббса чистых компонентов, т.е. соблюдается равенство

$$\mu_i^{\oplus}(T, p) = \mu_i^{\circ}(T, p) \quad (i = 1, 2, \ldots, k). \qquad \text{(IV. 8)}$$

В этом заключается преимущество симметричного способа нормировки, поскольку в нем все компоненты рассматриваются одним и тем же способом.

Именно симметричный способ нормировки используют при расчете функций смешения на основании экспериментальных данных.

2. Несимметричный – для растворов, в которых компоненты не являются равноправными. Здесь в качестве стандартного состояния компонентов выбирают их состояние в бесконечно разбавленном растворе. Сущность данного способа нормировки заключается в следующем:

а) для вещества 1, являющегося растворителем, в качестве стандартного состояния выбирают его состояние в чистом виде;

б) для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в бесконечно разбавленном ($x_1 \to 1$, $x_i \to 0$) растворе, т.е.

$$\mu_i^{\oplus}(T, p) \equiv \mu_i^{o/*}(T, p) = \lim_{x_i \to 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (i = 2, 3, \ldots, k), \quad \text{(IV. 9)}$$

где верхний индекс * означает принадлежность данной величины к бесконечно разбавленному раствору.

При выборе стандартного состояния подразумевают соответствующую нормировку коэффициентов активности.

Для первого случая

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_i = 1 \quad (i = 1, 2, \ldots, k). \quad \text{(IV. 10)}$$

При симметричной нормировке в случае бесконечно разбавленных растворов коэффициент активности растворителя оказывается близок к единице, а коэффициент активности растворенного вещества может колебаться в очень широких пределах, составляющих несколько порядков.

Для второго случая

$$\lim_{x_1 \to 1} \gamma_1^* = 1, \quad \lim_{x_i \to 0} \gamma_i^* = 1 \quad (i = 2, 3, \ldots, k). \quad \text{(IV. 11)}$$

От одной системы сравнения к другой переходят следующим образом.

При симметричном способе нормировки с учетом (IV. 8) выражение для химического потенциала (IV. 5) преобразуется к виду

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^{o}(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i, \quad \text{(IV. 12)}$$

где при $x_i \to 0$, $\gamma_i \to \gamma_i^{\infty}$, γ_i^{∞} – предельный коэффициент активности растворенного вещества.

При несимметричном способе нормировки аналогичное выражение для химического потенциала можно представить следующим образом

$$\mu_i = \mu_i^{o\,*}(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i^*, \quad \text{(IV. 13)}$$

где при $x_i \to 0$, $\gamma_i^* \to 1$.

Сравнивая (IV. 12) и (IV. 13) при $x_i \to 0$, можем записать

$$\mu_i^{o}(T, p) + RT \ln \gamma_i^{\infty} = \mu_i^{o\,*}(T, p). \quad \text{(IV. 14)}$$

Таким образом, из соотношений (IV. 12) – (IV. 14) вытекает, что

$$\gamma_i / \gamma_i^* = \gamma_i^{\infty}. \quad \text{(IV. 15)}$$

С помощью уравнения (IV. 15) можно легко переходить от одного способа нормировки к другому. Если, например, известна зависимость γ_i от состава, то формула (IV. 15) позволяет вычислить γ_i^*.

Прежде чем перейти к изложению основных свойств идеальных растворов, введем представление о функции смешения.

Пусть y – мольное значение некоторой аддитивной термодинамической функции (U, H, F, G, S, V и т.д.). Мольную функцию смешения

обозначим символом y^M. Известно, что функция смешения определяется из выражения

$$y^M = y(x_1, \ldots, x_{k-1}, p, T) - \sum_i x_i y_i^o (p, T) \qquad \text{(IV. 16)}$$

или

$$y^M = y(x_1, \ldots, x_{k-1}, V, T) - \sum_i x_i y_i^o (v, T), \qquad \text{(IV. 17)}$$

где y_i^o – мольное значение термодинамической функции для чистого i-того компонента.

Из уравнений (IV. 16) и (IV. 17) следует, что функции смешения учитывают изменения термодинамических функций раствора при образовании его из чистых компонентов. С помощью этих функций можно описать термодинамические свойства раствора в широкой области концентраций.

Согласно выражениям (IV. 16) и (IV. 17), для чистых компонентов функции смешения равны нулю.

Парциальная мольная функция смешения определяется разностью

$$\bar{y}_i^M = \bar{y}_i - y_i^o, \qquad \text{(IV. 18)}$$

где, согласно уравнению (I. 16),

$$\bar{y}_i = (\partial y / \partial n_i)_{p, T, n_{j \neq i}}.$$

Так как на основе выражения (I. 15) любая аддитивная мольная величина ($y = Y/n$) связана с парциальными величинами соотношением

$$y = \sum_{i=1}^{k} x_i \bar{y}_i, \qquad \text{(IV. 19)}$$

то функцию смешения, учитывая уравнение (IV. 18), можно представить в виде

$$y^M = \sum_{i=1}^{k} x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^{k} x_i y_i^o = \sum_{i=1}^{k} x_i (\bar{y}_i - y_i^o) = \sum_{i=1}^{k} x_i \bar{y}_i^M. \qquad \text{(IV. 20)}$$

Таким образом, соотношения, определяющие связь между функциями смешения y^M и $\bar{y}_i^M$, совершенно аналогичны соотношениям типа (I. 11), устанавливающим зависимость между аддитивной величиной термодинамической функции и парциальными мольными значениями этой функции. Основываясь на этой связи, нетрудно убедиться, что для бинарной системы справедливо

$$\bar{\mu}_1^M = g^M - x_2 (\partial g^M / \partial x_2)_{p, T}, \qquad \text{(IV. 21)}$$

$$\bar{\mu}_2^M = g^M + x_1 (\partial g^M / \partial x_2)_{p, T}. \qquad \text{(IV. 22)}$$

Аналогичным образом

$$\bar{h}_1^M = h^M - x_2 (\partial h^M / \partial \bar{x}_2)_{p, T}, \quad \bar{h}_2^M = h^M +$$

$$+ x_1(\partial h^M/\partial x_2)_{p,\,T}, \qquad \text{(IV. 23)}$$

$$\bar{s}_1^M = s^M - x_2(\partial s^M/\partial x_2)_{p,\,T}. \quad \bar{s}_2^M = s^M + x_1(\partial s^M/\partial x_2)_{p,\,T}. \qquad \text{(IV. 24)}$$

Пользуясь основным исходным выражением для определения идеального раствора (IV. 3), можно вывести все другие свойства, которыми должен обладать идеальный раствор.

На основе соотношений (IV. 3) и (IV. 18), можно записать

$$\mu_i^{M(id)} = \mu_i^{id} - \mu_i^{o} = RT \ln x_i. \qquad \text{(IV. 25)}$$

Отсюда, приняв во внимание выражение (IV. 20), энергию смешения Гиббса можно представить в следующем виде:

$$g^{M(id)} = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i^{M(id)} = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i. \qquad \text{(IV. 26)}$$

Такая простая форма уравнения для энергии смешения Гиббса характерна только для идеальных растворов.

Соответствующая этому уравнению энтальпия смешения равна нулю. Действительно, на основании связи между энергией Гиббса и энтальпией можно записать

$$h^M = -T^2[\partial(g^M/T)/\partial T]_{p,\,x_1,\,\ldots,\,x_k} \qquad \text{(IV. 27)}$$

или после подстановки выражения (IV. 26)

$$h^{M(id)} = -T^2 \sum_{i=1}^{k} x_i[\partial(\mu_i^{M(id)}/T)/\partial T]_{p,\,x_j} = 0. \qquad \text{(IV. 28)}$$

Объем системы при образовании идеального раствора также не изменяется, т.е. для идеальных растворов объем смешения равен нулю.

Это следует из взаимосвязи между объемом и энергией смешения Гиббса, а также из уравнения (IV. 26)

$$v^{M(id)} = (\partial g^{M(id)}/\partial p)_{T,\,x_1,\,\ldots,\,x_k} = \sum_{i=1}^{k} x_i(\partial \mu^{M(id)}/\partial p)_{T,\,x_j} = 0. \qquad \text{(IV. 29)}$$

Из соотношения

$$u^M = h^M - p v^M \qquad \text{(IV. 30)}$$

при учете выражений (IV. 28) и (IV. 29) следует, что внутренняя энергия смешения идеального раствора также должна быть равна нулю.

Дифференцируя выражение (IV. 26) по температуре, найдем энтропию смешения при образовании идеального раствора:

$$s^{M(id)} = -(\partial g^{M(id)}/\partial T)_{p,\,x_1,\,\ldots,\,x_k} = -R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i. \qquad \text{(IV. 31)}$$

Теплоемкость идеального раствора аддитивно складывается из соответствующих величин, относящихся к чистым компонентам, согласно выражению

$$c^{id}_{p,\,x} = (\partial h^{id}/\partial T)_{p,\,x} = x_1 c^{o}_{p,\,1} + x_2 c^{o}_{p,\,2}. \qquad \text{(IV. 32)}$$

Поэтому в соответствии с формулой

$$c^{M}_{p,\,x} = (\partial h^{M}/\partial T)_{p,\,x}, \qquad \text{(IV. 33)}$$

принимая во внимание выражение (IV. 20) и равенство (IV. 32), можем заключить, что величина $c^{M}_{p,\,x}$ при образовании идеального раствора обращается в нуль.

Все перечисленные выше свойства соблюдаются для идеального раствора одновременно. Так, смесь, образующаяся без теплового эффекта и без изменения объема, еще нельзя считать идеальной. Необходимо, чтобы и энтропия смешения удовлетворяла соотношению (IV. 31).

Идеальный раствор является удобным стандартом для сравнения с любым реальным раствором. Поведение идеальных растворов подчиняется предельным законам, соблюдающимся тем точнее, чем больше сходство между компонентами.

Используя для химического потенциала растворенного компонента в газообразной фазе уравнение (II. 57), на основании условия фазового равновесия конденсированного раствора с его насыщенным паром можно записать

$$\mu_i^{o\ \alpha}(T, p) + RT \ln x_i^{\alpha} = \mu_i^{o\ G}(T) + RT \ln \varphi_i, \ (\alpha = L, S), \qquad \text{(IV. 34)}$$

где φ_i – фугитивность компонента i в насыщенном паре над раствором.

Отсюда находим

$$\varphi_i = k_i x_i^{\alpha}, \qquad \text{(IV. 35)}$$

где константа k_i зависит только от температуры и давления и определяется из выражения

$$k_i = \exp\left\{[\mu_i^{o\ \alpha}(T, p) - \mu_i^{o\ G}(T)]/RT\right\}. \qquad \text{(IV. 36)}$$

Если допустить, что паровая фаза является смесью идеальных газов, то соотношение (IV. 35) примет вид

$$p_i = k_i x_i^{\alpha}, \qquad \text{(IV. 37)}$$

где p_i – парциальное давление насыщенного пара компонента i над раствором.

Формулы (IV. 35) и (IV. 37) выражают закон Генри для идеального раствора: парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле. В идеальном (совершенном) растворе закон Генри выполняется при всех значениях концентраций компонентов. При фиксированных значениях температуры и давления значение постоянной k_i для совершенного раствора легко установить, поскольку, согласно (IV. 37), при $x_i = 1$

$$k_i = p_i^{\circ}, \qquad \text{(IV. 38)}$$

где p_i° – давление насыщенного пара чистого i-го компонента.

Отсюда для совершенного раствора имеем

$$p_i = p_i^{\circ} x_i^{\alpha}. \qquad \text{(IV. 39)}$$

Из уравнения (IV. 36) следует, что величина k_i не зависит от концентрации. Можно показать, что на ее значение давление практически не влияет. Дифференцируя (IV. 36) по давлению, получим

$$\frac{\partial \ln k_i}{\partial p} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_i^{\circ}(T, p)}{\partial p} = \frac{v_i^{\circ}}{RT}. \qquad \text{(IV. 40)}$$

При постоянной температуре будем иметь

$$\mathrm{d}\, k_i/k_i = (v_i^{\circ}/RT)\, \mathrm{d}\, p. \qquad \text{(IV. 41)}$$

Простые оценки с помощью выражения (IV. 41) показывают, что зависимость k_i от давления пренебрежимо мала и, следовательно, можно считать, что k_i зависит только от температуры. Эту зависимость, согласно выражению (IV. 36), можно определить по формуле

$$\frac{\mathrm{d} \ln k_i}{\mathrm{d}\, T} = \frac{1}{R} \frac{\mathrm{d}[\mu_i^{\circ/L}(T, p)/T]}{\mathrm{d}\, T} - \frac{1}{R} \frac{\mathrm{d}[\mu_i^{\circ/G}(T)/T]}{\mathrm{d}\, T} =$$

$$= \frac{-h_i^{\circ/L} + h_i^{\circ/G}}{RT^2} = \frac{\Delta h_{i,V}^{\circ}}{RT^2},$$

где $\Delta h_{i,V}^{\circ}$ – мольная теплота испарения компонента i из идеального раствора в равновесный с ним пар.

Исходя из закона Генри, пользуясь соотношением Гиббса – Дюгема, можно вывести закон Рауля:

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\circ} x_1. \qquad \text{(IV. 42)}$$

В случае идеального поведения газовой смеси над раствором закон Рауля приобретает вид:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1^{\alpha} \qquad \text{(IV. 43)}$$

или несколько в иной форме:

$$(p_1^{\circ} - p_1)/p_1^{\circ} = \sum_{i}^{k-1} x_i^{\alpha}. \qquad \text{(IV. 44)}$$

Это уравнение показывает, что относительное понижение парциального давления пара растворителя равно сумме мольных долей растворенных веществ.

Сопоставляя выражения (IV. 39) и (IV. 43) видим, что для совершенного раствора математические формулировки закона Генри и Рауля совпадают по форме записи.

Отметим, что выражение (IV. 39) не является абсолютно строгим, поскольку при его выводе не учитывается зависимость k_i от давления.

Согласно работам [167, 168], учитывая тот факт, что k_i слабо зависит от давления, вместо (IV. 37) следует пользоваться выражением

$$p_i = x_i p_i^{\circ} \exp [v_i^{\circ}(\sum_{i=1}^{k} p_i - p_i^{\circ})/RT], \qquad \text{(IV. 45)}$$

которое представляет более строгую запись закона Рауля (Генри) для совершенных растворов.

Очевидно, что если для растворителя соблюдается закон Рауля, то в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема (II. 36) в бинарном растворе выполняется и закон Генри для растворенного вещества и наоборот. Выполнение условий (IV. 35), (IV. 42) или (IV. 37), (IV. 43) означает, что химические потенциалы компонентов раствора имеют форму (IV. 3), и следовательно, раствор является идеальным.

В соответствии со сказанным, другим менее строгим, но широко распространенным определением идеального раствора является утверждение, что в идеальном растворе все растворенные компоненты подчиняются закону Генри, а растворитель – закону Рауля. Таким образом, изучение давления насыщенного пара бинарного раствора от состава позволяет судить об идеальности данного раствора.

Общее давление пара раствора определяется соотношением

$$p = \sum_i p_i . \qquad \text{(IV. 46)}$$

Учитывая выражения (IV. 37) и (IV. 43), для давления насыщенного пара двухкомпонентного бинарного раствора можем записать выражение

$$p = p_1^{\circ}(1 - x_2) + p_2^{\circ} x_2 = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) x_2 \ldots , \qquad \text{(IV. 47)}$$

из которого следует, что общее давление пара идеального бинарного раствора линейно зависит от концентрации, хотя, строго говоря, при условии

$$p_1^{\circ} \neq p_2^{\circ} \qquad \text{(IV. 48)}$$

такая зависимость является квазилинейной [167, 168]. Однако поскольку показатель степени в экспоненте (IV. 45) обычно очень мал, то парциальное давление p_i, рассчитываемое по формуле (IV. 45), практически не отличается от вычисленного по закону Рауля (IV. 43).

Из закона Дальтона

$$p = \sum_i p_i = \sum_i p\, x_i^G \qquad \text{(IV. 49)}$$

и выражения (IV. 37) следует, что

$$x_i^G / x_i^{\alpha} = p_i^{\circ} / \sum_i p_i \quad (\alpha = L, S), \qquad \text{(IV. 50)}$$

т.е. составы бинарного идеального раствора и его насыщенного пара, когда не соблюдается равенство $p = p_1^{\circ} = p_2^{\circ}$, различны. Характер зависимости x^G от x^L может сильно изменяться с температурой.

Константа равновесия реакции, протекающей в растворителе, который не принимает в ней участия, определяется уравнением (II. 101).

Если сделать подстановку в закон действия масс (II. 101) из закона Генри (IV. 39), которому подчиняется в идеальном растворе каждый компонент, то получим

$$\frac{(x_1'^{\nu_1'} x_2'^{\nu_2'} \ldots)}{(x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \ldots)} = K_p^{id}(T) \frac{k_1^{\nu_1} k_2^{\nu_2} \ldots}{k_1'^{\nu_1'} k_2'^{\nu_2'} \ldots} = K_x^{id}(T, p), \qquad \text{(IV. 51)}$$

где $K_x^{id}(T, p)$ – константа для данных растворителя, температуры и давления.

При больших разведениях константу равновесия (IV. 51) можно выразить через мольно-объемные концентрации или моляльности. Для выяснения зависимости $K_x^{id}(T, p)$ от температуры на основании уравнения изобары Вант-Гоффа [29], а также соотношений (IV. 51) и (IV. 42) получаем

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^{id}(T, p)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H^{\circ}\, G}{RT^2} - \sum_i \frac{\nu_i \Delta h_{iV}^{\circ}}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ}\, \alpha}{RT^2} \quad (\alpha = L, S), \qquad \text{(IV. 52)}$$

где ΔH° – теплота реакции при постоянном давлении в идеальном растворе.

Подобным же образом для зависимости $K_x^{id}(T, p)$ от давления, используя выражения (IV. 23), (IV. 36) и (II. 51), найдем

$$\left[\frac{\partial \ln K^{id}(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\sum \frac{\nu_i v_i^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta V^{\circ}\, \alpha}{RT} \quad (\alpha = L, S), \qquad \text{(IV. 53)}$$

где ΔV° – изменение объема в результате реакции, протекающей в идеальном растворе.

Рассмотрим две фазы α и β, каждая из которых является идеальным раствором. Общим условием химического равновесия для данной системы в отношении компонента i будет соблюдение равенства

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}. \qquad \text{(IV. 54)}$$

Далее в соответствии с выражением (IV. 34), принимая во внимание равенство (IV. 35), получим

$$x_i^{\beta}/x_i^{\alpha} = k_i^{\alpha}/k_i^{\beta} = k_i(p, T), \qquad \text{(IV. 55)}$$

где $k_i(p, T)$ – коэффициент распределения растворенного компонента i между двумя фазами α и β.

Формула (IV. 55) выражает закон распределения Нернста для идеальных растворов, согласно которому отношение мольных долей компонента в двух идеальных растворах, находящихся в равновесии между собой, зависит только от температуры и давления и не зависит от состава растворов.

Сравнивая формулы (IV. 42) и (IV. 55), получаем зависимость от температуры:

$$\left[\frac{\partial \ln k_i(p, T)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial \ln k_i^{\alpha}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \ln k_i^{\beta}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h_i^{\circ(\alpha \to \beta)}}{RT^2}, \qquad \text{(IV. 56)}$$

где $\Delta h_i^{o(\alpha \to \beta)}$ — стандартная теплота перехода компонента i из α- в β-фазу, отнесенная к одному молю.

Из законов термодинамики трудно определить условия, при которых растворы становятся идеальными. Экспериментально установлено, что все достаточно разбавленные растворы, в которых мольные доли всех растворенных веществ достаточно близки к нулю, ведут себя как идеальные. К такому же выводу приводит и статистическая термодинамика [169]. Концентрация, при которой в данном растворе начинают обнаруживаться заметные отклонения от идеальности, сильно зависит от природы образующих его веществ. Растворы, для которых отклонения от идеальности нельзя заметить на протяжении всего интервала концентраций, исключительно редки и встречаются только тогда, когда растворитель и растворенное вещество обладают сходным химическим строением и имеют близкие термодинамические характеристики в чистом состоянии (температуры кипения, энергии испарения, давления паров при заданной температуре и т.д.).

3. Бесконечно разбавленные растворы и их термодинамические свойства

Обычное определение бесконечно разбавленного раствора сводится к тому, что в таком растворе концентрации всех растворенных веществ меньше любой наперед заданной конечной положительной величины [55, 168]. С термодинамической точки зрения бесконечно разбавленный раствор определяют [29] как такой, в котором выполняются следующие соотношения: закон Генри (IV. 37) для растворенного вещества, где константа Генри

$$k_i \neq p_i^o, \qquad \text{(IV. 57)}$$

закон Рауля (IV. 43) для растворителя. Обе представленные формулировки не являются вполне строгими и исчерпывающими, так как они не определяют точные концентрационные границы, позволяющие различать бесконечно разбавленные, разбавленные и концентрированные растворы.

Растворы с малым содержанием растворенного вещества в природе чрезвычайно распространены. Исходя из молекулярно-кинетических представлений следует констатировать, что, в сущности, каждое вещество является разбавленным или бесконечно разбавленным раствором.

За последние десятилетия запросы практики заметно усилили интерес к исследованию свойств разбавленных растворов [170 – 172]. Особую роль теория разбавленных растворов играет для описания поведения полупроводниковых материалов, которые как правило, используют после глубокой очистки, а необходимые для придания им соответствующих электрофизических свойств легирующие примеси вводят в гомеопатически малых дозах. Даже так называемые сильно легированные полупроводники содержат не более, чем 0,001, или, в

крайнем случае, 0,01 доли процента примеси, т.е. также являются сильно разбавленными растворами.

Возрастающий интерес к изучению разбавленных растворов связан не только с потребностями практики. Теория бесконечно разбавленных растворов играет значительную роль в развитии общих научных представлений о растворах [173]. Наконец, изучение свойств бесконечно разбавленных растворов служит источником информации о различных молекулярных и термодинамических характеристиках растворенных веществ [167, 173].

Термодинамика бесконечно разбавленных растворов изложена в работах [11, 13, 55, 167, 173 – 175].

Основными термодинамическими характеристиками бесконечно разбавленных растворов являются предельные значения парциальных мольных величин.

Математический анализ уравнения (I. 23) показывает, что при $x_2 \to 0$ решение (I. 23) удовлетворяет одному из следующих пяти условий:

$$1)\quad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = 0, \qquad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = 0, \qquad \text{(IV. 58)}$$

$$2)\quad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = 0, \qquad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} \neq 0, \qquad \text{(IV. 59)}$$

$$3)\quad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = 0, \qquad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = \pm\infty, \qquad \text{(IV. 60)}$$

$$4)\quad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} \neq 0, \qquad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = \pm\infty, \qquad \text{(IV. 61)}$$

$$5)\quad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = \pm\infty, \qquad \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T} = \pm\infty. \qquad \text{(IV. 62)}$$

Опыт показывает, что предельные значения парциальных мольных объемов (энтальпий, энергий, теплоемкостей при постоянном давлении) растворенных веществ при $x_2 \to 0$ являются конечными и, следовательно, соответствуют случаям (IV. 58) – (IV. 60) (рис. 53, *а, б, в*). Случай (IV. 61) характерен для химического потенциала и парциальной мольной энтропии (рис. 53, *г*). Пятый случай (IV. 62) пока не имеет экспериментальных подтверждений (рис. 53, *д*).

Парциальные мольные величины в растворах непрерывно и монотонно меняются с изменением состава, и, следовательно, имеют производные всех порядков. Поэтому величины $\bar{y}_1^*$ и $\bar{y}_2^*$ в бесконечно разбавленном растворе можно представить в виде ряда:

$$y_i^*(p, T, x_2) = [y_i^*(p, T, x_2)]_{p,\,T,\,x_2 = 0} + \left(\frac{\partial y_i^*}{\partial x_2}\right)_{p,\,T,\,x_i = 0} x_2 +$$

+ члены более высокого порядка относительно x_2. (IV. 63)

Здесь

$$[\bar{y}_2^*(p, T, x_2)]_{p,\,T,\,x_2 = 0} = y_1^0, \qquad \text{(IV. 64)}$$

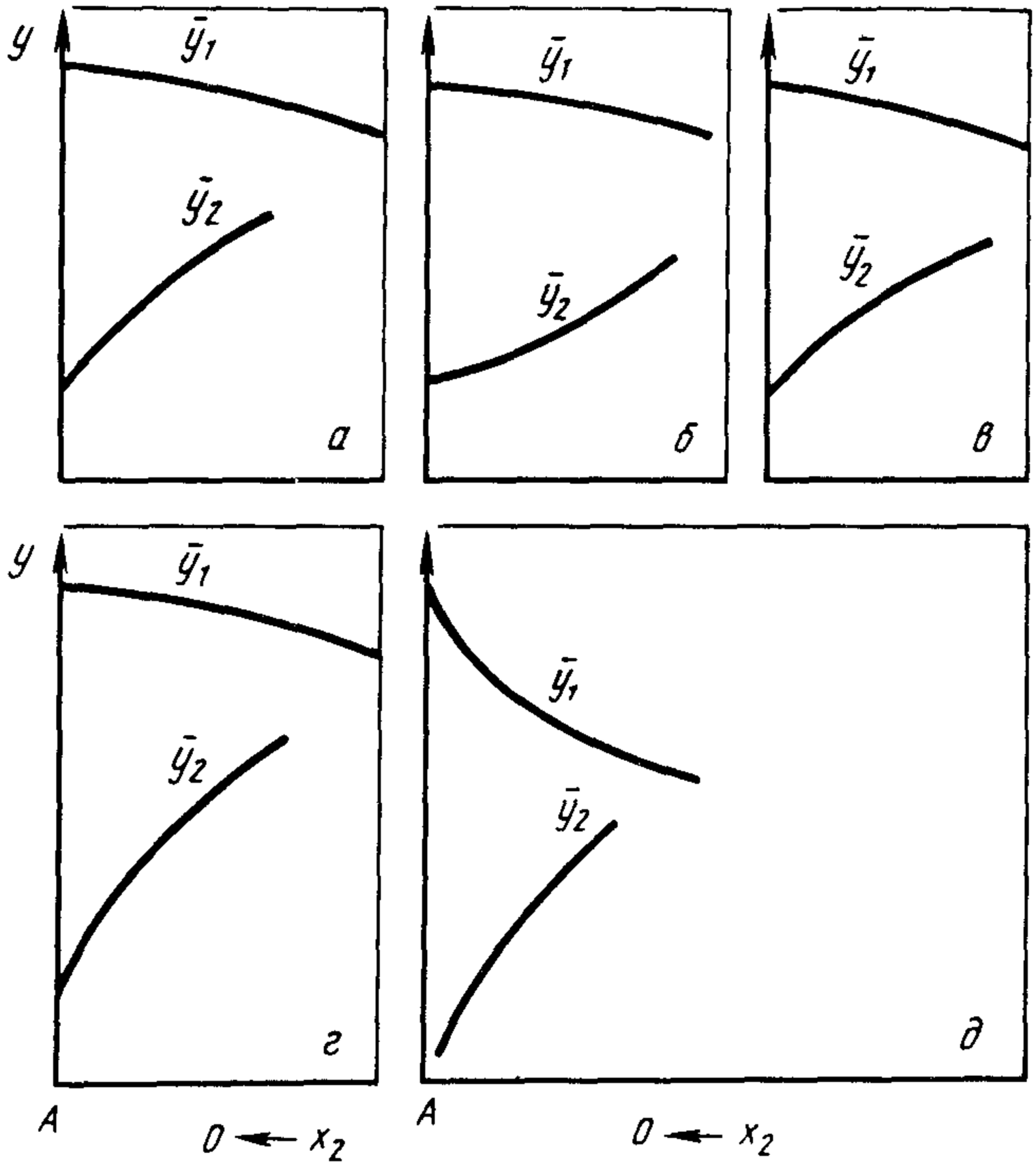


Рис. 53. Зависимость парциальных мольных величин $\bar{y}_i$ от состава раствора при $x_2 \to 0$

$$[\bar{y}_2^*(p, T, x_2)]_{p,\ T,\ x_2 = 0} = A\,, \qquad \text{(IV. 65)}$$

$(\frac{\partial \bar{y}_1^*}{\partial x_2})_{p,\ T,\ x_2 = 0} = 0$, $(\frac{\partial \bar{y}_2^*}{\partial x_2})_{p,\ T,\ x_2 = 0}$ – конечная величина или нуль, (IV. 66)

если выполняются условия (IV. 58), (IV. 59), либо

$$[\bar{y}_1^*(p, T, x_2)]_{p,\ T,\ x_2 = 0} = y_1^0 \qquad \text{(IV. 67)}$$

$$(\partial\, \bar{y}_1^*/\partial\, x_2)_{p,\ T,\ x_2 = 0} = -B < 0\,, \qquad \text{(IV. 68)}$$

если выполняется условие (IV. 61), где знак константы B определяется условиями термодинамической устойчивости раствора [см. неравенства (II. 181)].

На основании (IV. 63) с учетом соотношений (IV. 67) и (IV. 68) в последнем случае для растворителя имеем

$$\bar{y}_1^*(p, T, x_2) = y_1^0(p, T) - B\,x_2 + \text{члены более высокого порядка относительно } x_2\,. \qquad \text{(IV. 69)}$$

Соответствующее выражение для растворенного вещества вида:

$$\bar{y}_2^*(p, T, x_2) = A + B \ln x_2 + \text{члены более высокого порядка относительно } x_2 . \quad \text{(IV. 70)}$$

Применяя соотношения (IV. 63) – (IV. 66) к парциальным мольным объемам (энтальпиям, теплоемкостям при постоянном давлении), получим следующие выражения

$$\lim_{x_2 \to 0} \frac{\bar{V}_1^{M*}}{x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \to 0} \frac{\bar{h}_1^{M*}}{x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \to 0} \frac{\bar{c}_{p,1}^{M*}}{x_2} = 0 . \quad \text{(IV. 71)}$$

На основании выражений (IV. 71) можно заключить, что чистый растворитель смешивается с бесконечно разбавленным раствором без изменения (объема, энтальпии, теплоемкости) с точностью до бесконечно малых выше первого порядка.

Для растворенных веществ, полагая, что

$$y_2^o(p, T) \neq A , \quad \text{(IV. 72)}$$

получаем следующие предельные значения:

$$\lim_{x_2 \to 0} \bar{V}_2^M = c_1, \quad \lim_{x_2 \to 0} \bar{h}_2^M = c_2, \quad \lim_{x_2 \to 0} \bar{c}_{p,2}^M = c_3, \quad \text{(IV. 73)}$$

где c_1, c_2, c_3 – некоторые константы при заданных внешних условиях.

Из формул (IV. 69) и (IV. 70) вытекает, что при $x_2 \to 0$ значения для величин μ_1^M и μ_2^M имеют вид:

$$\mu_1^{M*} = -B x_2 , \quad \text{(IV. 74)}$$

$$\mu_2^{M*} = A' + B \ln x_2 , \quad \text{(IV. 75)}$$

где A' – некоторая константа.

Очевидно, что постоянная B в выражениях (IV. 74) и (IV. 75) должна зависеть от температуры. Используя общеизвестное термодинамическое соотношение, связывающее химический потенциал смешения i-того компонента с его парциальной мольной энтальпией смешения типа

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^M}{T}\right)_{p, x_j} = -\frac{h_i^M}{T^2} \quad \text{(IV. 76)}$$

с учетом (IV. 74), (IV. 75) получим

$$\lim_{x_2 \to 0} \left[\frac{T^2}{x_2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_1^{M*}}{T}\right)_{p, x_j}\right] = \lim_{x_2 \to 0} \left(-\frac{h_1^{M*}}{x_2}\right) =$$

$$= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (B/T) = 0. \quad \text{(IV. 77)}$$

Отсюда

$$B/T = B', \quad \text{(IV. 78)}$$

где B' – положительная величина, не зависящая от температуры. Несложно показать, что B' не зависит и от давления [168].

На основании формул (IV. 74), (IV. 75), (IV. 78) зависимости хими-

ческих потенциалов растворителя и растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе примут вид:

$$\mu_1^*(p, T, x) = \mu_1^o(p, T) - B' T x_2, \qquad \text{(IV. 79)}$$

$$\mu_2^*(p, T, x) = \mu_1^{o*}(p, T) + B' T \ln x_2. \qquad \text{(IV. 80)}$$

При анализе свойств предельно разбавленных растворов методами статистической термодинамики можно получить зависимости, совпадающие с уравнениями (IV. 79) и (IV. 80) при $c = R$. Поскольку при $x_2 \to 0$ справедливо выражение

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2, \qquad \text{(IV. 81)}$$

и с учетом изложенных соображений в области предельных разбавлений для химических потенциалов компонентов справедливы выражения:

$$\mu_1^*(p, T, x_2) = \mu_1^o(p, T) + RT \ln x_1, \qquad \text{(IV. 82)}$$

$$\mu_2^*(p, T, x_2) = \mu_2^{o*}(p, T) + RT \ln x_2, \qquad \text{(IV. 83)}$$

которые по форме концентрационной зависимости одинаковы с выражением химического потенциала (IV. 3) для компонентов идеального раствора.

Используя соотношение вида

$$\partial \mu_i^{M*} / \partial T = -\bar{s}_i^{M*}, \qquad \text{(IV. 84)}$$

можно получить следующие выражения для парциальной мольной энтропии компонентов в бесконечно разбавленном растворе:

$$\bar{s}_1^{M*} = B' x_2, \quad \bar{s}_2^{M*} = -\frac{\partial A'}{\partial T} - B' \ln x_2 \qquad \text{(IV. 85)}$$

Уравнения (IV. 71), (IV. 73), (IV. 82), (IV. 83), (IV. 85) дают полное термодинамическое описание бесконечно разбавленных растворов.

Бесконечно разбавленные растворы подчиняются ряду простых закономерностей, которые носят название "законов бесконечно разбавленных растворов". Это законы Генри и Рауля, закон осмотического давления Вант-Гоффа, закон распределения Нернста, закономерности повышения температуры кипения (эбулиоскопия) и понижения температуры замерзания (криоскопия) растворов. Все эти законы являются предельными и выполняются тем точнее, чем более разбавлен раствор.

Законы бесконечно разбавленных растворов нельзя получить на основе чисто термодинамического подхода, используя первое и второе начала термодинамики и их следствия. Обычно при выводе уравнений термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов один из предельных законов рассматривают как экспериментальный факт, а остальные предельные законы получают только посредством термодинамических преобразований.

Такие свойства бесконечно разбавленного раствора, как давление пара, осмотическое давление, температура кипения и замерзания для данного растворителя при фиксированных значениях p и T не зависят

от природы растворенных веществ, а являются функцией только их концентрации. Поэтому перечисленные выше свойства бесконечно разбавленного раствора принято называть коллигативными свойствами [29].

Принципы применимости предельных законов устанавливают с помощью эксперимента или статистической теории. В качестве исходного предельного закона наиболее целесообразно использовать закон Генри, так как опыт показывает, что в разбавленных растворах легче обнаружить отклонения от этого закона, а не от законов Рауля и Вант-Гоффа.

Используя условия химического равновесия между сосуществующими фазами и соотношение для химического потенциала растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе, получим закон Генри в форме (IV. 35) и (IV. 37) при низких давлениях. Константа Генри определяется из выражения

$$k_2(p, T) = \exp\left[\frac{\mu_2^{o*\alpha}(p, T) - \mu_2(T)}{RT}\right]. \qquad \text{(IV. 86)}$$

На основании равенства (IV. 86), применяя известные термодинамические соотношения, получим следующие зависимости

$$\left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \mu_2^{o*\alpha}}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_2^{\infty\alpha}}{RT} \qquad \text{(IV. 87)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial(\mu_2^{o*\alpha}/T)}{\partial T} - \frac{\partial(\mu_2^{oG}/T)}{\partial T}\right] =$$

$$= -\frac{\bar{h}_2^{\infty\alpha} - h_2^{oG}}{RT^2} = \frac{\Delta\bar{h}_2^{\infty(\alpha \to G)}}{RT^2}, \quad (\alpha = L, S), \qquad \text{(IV. 88)}$$

где v^{∞} — предельное значение парциального мольного объема растворенного вещества при $x_2 \to 0$, $\Delta h_2^{\infty(\alpha \to G)}$ — парциальная мольная энтальпия испарения растворенного вещества из бесконечно разбавленного раствора.

Форма записи закона Рауля для бесконечно разбавленных растворов полностью совпадает с уравнениями (IV. 42) — (IV. 44), причем концентрационный диапазон применимости этого закона относительно больше, чем закона Генри [173].

Для бесконечно разбавленных растворов в отличие от идеальных, согласно неравенству (IV. 57), математические формулировки законов Генри и Рауля различны. При предельном разбавлении константу Генри k_2 для растворенного вещества можно выразить таким образом:

$$k_2 = p_2^o \gamma_2^{\infty}. \qquad \text{(IV. 89)}$$

Подставив это выражение в соотношение (IV. 37), получим формулу, позволяющую рассчитывать парциальное давление растворенного вещества при предельном разбавлении:

$$p_2 = p_2^o \gamma_2^{\infty} x_2^{\alpha} \quad (\alpha = L, S). \qquad \text{(IV. 90)}$$

Используя уравнение для химического потенциала растворителя в бесконечно разбавленном растворе, записанное в виде

$$\mu_1^*(p, T, x_2) = \mu_1^{\circ}(p, T) - R T x_2, \qquad \text{(IV. 91)}$$

можно получить закон Вант-Гоффа для осмотического равновесия и формулы, выражающие зависимости повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания от концентрации растворенного вещества.

Эти формулы имеют следующий вид [167, 168, 173]:

1. Закон осмотического давления Вант-Гоффа для идеального разбавленного бинарного раствора

$$\pi = R T n_2 / V. \qquad \text{(IV. 92)}$$

2. Закон понижения температуры замерзания раствора

$$\Delta T = \frac{R (T_{1,m}^{\circ})^2}{\Delta H_{1,m}^{\circ}} x_2 = K_{\text{кр}} m_2 = \frac{R (T_{1,m}^{\circ})^2}{\lambda_{1,m}^{\circ}} \frac{m_2}{m_1} \frac{1}{M_2}. \qquad \text{(IV. 93)}$$

3. Закон повышения температуры кипения раствора

$$\Delta T = \frac{R (T_{1,v}^{\circ})^2}{\Delta H_{1,v}^{\circ}} x_2 = E m_2 = \frac{R (T_{1,v}^{\circ})^2}{\lambda_{1,v}^{\circ}} \frac{m_2}{m_1} \frac{1}{M_2}, \qquad \text{(IV. 94)}$$

где π – осмотическое давление, $K_{\text{кр}}$ и E – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянная растворителя, m_2 – моляльность растворенного вещества, $\lambda_{1,m}^{\circ}$ и $\lambda_{1,v}^{\circ}$ – удельная теплота плавления и испарения растворителя соответственно, m_i – масса i-того компонента в растворе, M_i – его молекулярная масса.

Формулы (IV. 93) и (IV. 94) используют для определения молекулярной массы растворенного вещества M_2 по величине ΔT. Заметим, что отклонения от уравнения (IV. 92) в области средних концентраций не являются мерой отклонения раствора от идеальности, поскольку уравнение (IV. 92) применимо только к идеальным разбавленным растворам [173].

Более строгое, чем (IV. 92), уравнение для бесконечно разбавленных бинарных растворов, находящихся в осмотическом равновесии, вытекает из формулы, полученной Доннаном и Гуггенгеймом, и имеет вид:

$$\pi = g R T n_2 / V_1^{\circ}. \qquad \text{(IV. 95)}$$

Закон распределения Нернста непосредственно вытекает из условий равновесия между фазами и при симметричной нормировке активностей и малых концентрациях растворенного вещества в сосуществующих конденсированных фазах определяется соотношением:

$$K_x^{\infty} = x_i^{\alpha} / x_i^{\beta} = \gamma_i^{\infty \beta} / \gamma_i^{\infty \alpha}. \qquad \text{(IV. 96)}$$

Если для растворенных веществ в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор, то имеем

$$K_x^{\infty} = a_i^{*\alpha}/a_i^{*\beta} = x_i^{\alpha}/x_i^{\beta}. \qquad \text{(IV. 97)}$$

Коэффициент распределения K_x^{∞} является основной характеристикой кристаллизационных методов очистки веществ. Разделительную способность дистилляционных процессов очистки характеризуют с помощью другого параметра, относительной летучести α, которая определяется таким образом

$$\alpha_{2\,1} = \frac{y_2}{x_2} : \frac{y_1}{x_1}, \qquad \text{(IV. 98)}$$

где y_2 и x_2 – соответственно мольные доли в паре и жидкости более летучего растворенного компонента. При предельном разбавлении, когда $x_2 < 1$, $y_2 \ll 1$, а $x_1 \to 1$ и $y_1 \to 1$, будем иметь

$$\alpha_{2\,1}^{\infty} = \lim_{x_2 \to 0} (y_2/x_2) \qquad \text{(IV. 99)}$$

или, принимая во внимание выражение (IV. 89) для растворенного вещества и уравнение (IV. 43) для растворителя

$$\alpha_{2\,1}^{\infty} = \gamma_2^{\infty}\, p_2^{\circ}/p_1^{\circ} = k_{i(j)}/p_1^{\circ}. \qquad \text{(IV. 100)}$$

Различают совершенные растворы, которые остаются идеальными при любых концентрациях и идеальные бесконечно разбавленные, когда концентрации всех растворенных веществ бесконечно малы.

Для совершенных растворов формулы (IV. 33) и (IV. 34) справедливы во всем интервале концентраций от $x_i = 1$ до $x_i = 0$.

В то же время в растворе, который становится идеальным лишь при достаточном разбавлении, последние уравнения точно выполняются только при x_i, близком к единице. На основании выражений (I.148), (II. 16), (I. 7) и (II. 23) и уравнения для химического потенциала компонента идеального раствора легко убедиться, что в идеальном растворе парциальные мольные энтальпии $\bar{h}_i^{\mathrm{id}}$ и парциальные мольные объемы $\bar{v}_i^{\mathrm{id}}$ компонентов зависят только от T и p:

$$h_i^{\mathrm{id}} = -T^2\left[\frac{\partial(\mu_i^{\mathrm{id}}/T)}{\partial T}\right]_{p,\,x_j} = -T^2\left[\frac{\partial\,\mu_i^{\circ}(T,\,p)/T}{\partial T}\right]_p = h_i^{\circ}, \qquad \text{(IV. 101)}$$

$$v_i^{\mathrm{id}} = (\partial\,\mu_i^{\mathrm{id}}/\partial\,p)_{T,\,x} = [\partial\,\mu_i^{\circ}(T,\,p)/\partial\,p]_T = v_i^{\circ}. \qquad \text{(IV. 102)}$$

Для средней мольной энтальпии и среднего мольного объема идеального раствора из равенства (IV. 19) и приведенных выше соотношений следует, что

$$h_i^{\mathrm{id}} = \sum_{i=1}^{k} x_i\,\bar{h}_i^{\mathrm{id}} = \sum_{i=1}^{k} x_i\,h_i^{\circ}, \qquad \text{(IV. 103)}$$

$$v_i^{\mathrm{id}} = \sum_{i=1}^{k} x_i\,\bar{v}_i^{\mathrm{id}} = \sum_{i=1}^{k} x_i\,v_i^{\circ}. \qquad \text{(IV. 104)}$$

Следовательно, величины h_i^{id} и v_i^{id} компонента идеального раствора равны соответственно мольной энтальпии h_i° и мольному объему

v_i^o чистого компонента i. Значения h и v зависят линейно от состава раствора, поскольку в общем случае $y_i^o \neq y_j^o$. В бесконечно разбавленном растворе для растворителя

$$\bar{h}_1^{*(id)} = h_1^o; \quad \bar{v}_1^{*(id)} = v_1^o, \tag{IV. 105}$$

но для растворенных веществ в общем случае

$$\bar{h}_i^{*(id)} \neq h_i^o; \quad \bar{v}_i^{*(id)} \neq v_i^o. \tag{IV. 106}$$

Это различие между идеальным (совершенным) и идеальным бесконечно разбавленным раствором является следствием того, что энтальпия и объем смешения, которые равны нулю для идеального раствора, не обязательно должны быть равны нулю для идеального бесконечно разбавленного раствора. Рассмотрим бесконечно разбавленный идеальный двойной раствор. Энтальпия его компонентов до смешения равна

$$H = n_1 h_1^o + n_2 h_2^o, \tag{IV. 107}$$

тогда как энтальпия раствора определяется равенством

$$H = n_1 h_1^o + n_2 \bar{h}_2^{*(id)}. \tag{IV. 108}$$

Отсюда нетрудно убедиться, что

$$h^M = x_2 (\bar{h}_2^{*(id)} - h_2^o). \tag{IV. 109}$$

Таким образом, образование бесконечно разбавленного идеального раствора из чистых компонентов при постоянных T и p сопровождается тепловым эффектом, величина которого определяется последним уравнением. Аналогично рассчитывают и объем смешения

$$v^M = x_2 (\bar{v}_2^{*(id)} - v_2^o), \tag{IV. 110}$$

т.е. образование бесконечно разбавленного идеального раствора в общем случае сопровождается сжатием или расширением. Но несмотря на это средняя мольная энтальпия и средний мольный объем в некотором интервале концентраций (отвечающем образованию идеального раствора) линейно зависят от мольной доли.

Учитывая, что при несимметричном способе нормировки для двойного бесконечно разбавленного идеального раствора

$$g = x_1 \mu_1^o + x_2 \mu_2^* + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \tag{IV. 111}$$

имеем

$$s = (x_1 s_1^o + x_2 \bar{s}_2^{*(id)}) - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \tag{IV. 112}$$

Отсюда видим, что энтропия смешения двух чистых компонентов при образовании бесконечно разбавленного идеального раствора не равна так называемой "идеальной" энтропии смешения и отличается от нее на величину $x_2(\bar{s}_2^{*(id)} - s_2^o)$. "Идеальная" же энтропия смешения относится к процессу смешения, чистого растворителя с гипотетическим веществом, мольная энтропия которого равна величине $\bar{s}_2^*$.

4. Коэффициент активности, избыточные термодинамические функции и законы неидеальных растворов

Как уже отмечалось, важной характеристикой неидеальных растворов является коэффициент активности, который зависит от температуры, давления и состава раствора. На основании уравнения Гиббса – Гельмгольца (I. 148), а также соотношений (II. 16) и (I. 7) имеем

$$[\partial(\mu_i/T)/\partial T]_{p,\,x_j} = -\bar{h}_i/T^2. \qquad \text{(IV. 113)}$$

Отсюда легко убедиться, что коэффициент активности i-того компонента в неидеальном растворе зависит от температуры:

$$(\partial \ln \gamma_i/\partial T)_{p,\,x_j} = \frac{1}{R}\left\{\frac{\partial[(\mu_i - \mu_i^{\circ})/T}{\partial T}\right\}_{p,\,x_j} =$$

$$= -(\bar{h}_i - \bar{h}_i^{\circ})/RT^2, \qquad \text{(IV. 114)}$$

где h_i° – парциальная мольная энтальпия i-того компонента в стандартном состоянии.

Аналогично на основании соотношений (II. 23) и (IV. 5) можно получить:

$$[\partial \ln \gamma_i/\partial p]_T = (\bar{v}_i - v_i^{\circ})/RT, \qquad \text{(IV. 115)}$$

где $\bar{v}_i^{\circ}$ – парциальный мольный объем i-того компонента в стандартном состоянии.

Коэффициент активности одного компонента через коэффициент активности другого можно рассчитать при помощи уравнения Гиббса – Дюгема (II. 25). Подставив в него выражение (IV. 5) и воспользовавшись оператором D для обозначения изменений от состава при постоянных температуре и давлении, для одного моля смеси получим

$$\sum_{i=1}^{k} x_i D(\mu_i)_{p,\,T} = RT\left\{\sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln x_i) + \right.$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln \gamma_i)\right\} = 0. \qquad \text{(IV. 116)}$$

Однако первое выражение в правой части равенства (IV. 116) тождественно равно нулю. Отсюда, как следствие, должна равняться нулю и вторая сумма:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln \gamma_i)_{p,\,T} = 0. \qquad \text{(IV. 117)}$$

Раскрывая выражение (IV. 117), для бинарного раствора получим:

$$(1 - x_2)(\partial \ln \gamma_1/\partial x_2)_{p,\,T} + x_2(\partial \ln \gamma_2/\partial x_2)_{p,\,T} = 0. \qquad \text{(IV. 118)}$$

Тогда

$$\ln \gamma_1 = -\int_1^{x} (x_2/x_1)\, d \ln \gamma_2 \qquad \text{(IV. 119)}$$

или в другой форме записи, более удобной для интегрирования

$$\ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} \ln \gamma_2 - \int_1^{x_1} \frac{1}{x_1^2} \ln \gamma_2 \, d x_1. \qquad \text{(IV. 120)}$$

Отсюда следует, что для вычисления коэффициентов активности компонентов бинарного раствора, например первого компонента, в некоторой области составов раствора, начиная с $x_2 = 0$, достаточно знать коэффициенты активности второго компонента. Это особенно важно в тех случаях, когда какой-либо из компонентов раствора обладает измеримым давлением пара.

Интегрирование уравнений (IV. 119) или (IV. 120) проводят графическим способом и с помощью ЭВМ. При использовании соотношения (IV. 119) вблизи значения $x_2 = 1$ вычисление коэффициента активности первого компонента затруднено, так как отношение x_2/x_1 при этом пределе стремится к бесконечности (рис. 54, *а*). На рис. 54, *б* схематически представлено поведение подынтегральной функции в выражении (IV. 120). Видно, что при изменении состава раствора функция $x_1^{-2} \lg \gamma_2 = f(x_2)$ ведет себя монотонно и имеет, по-видимому, конечные пределы при концентрации $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$.

Чтобы уменьшить ошибку расчета, желательно располагать данными по коэффициентам активности второго компонента для составов, предельно разбавленных относительно первого компонента, когда точность экспериментального определения величин, входящих в формулы (IV. 119) и (IV. 120), значительно ниже. Поэтому для оставшейся области концентрации, примыкающей к чистому второму компоненту, пользуются различными способами интерполяции коэффициентов активности. Один из таких способов заключается в разложении подынтегральной функции в ряд по степеням концентрации

$$\lg \gamma_2 = a_0 x_1^2 + a_1 x_1^3 + a_2 x_1^4 + \ldots \qquad \text{(IV. 121)}$$

или

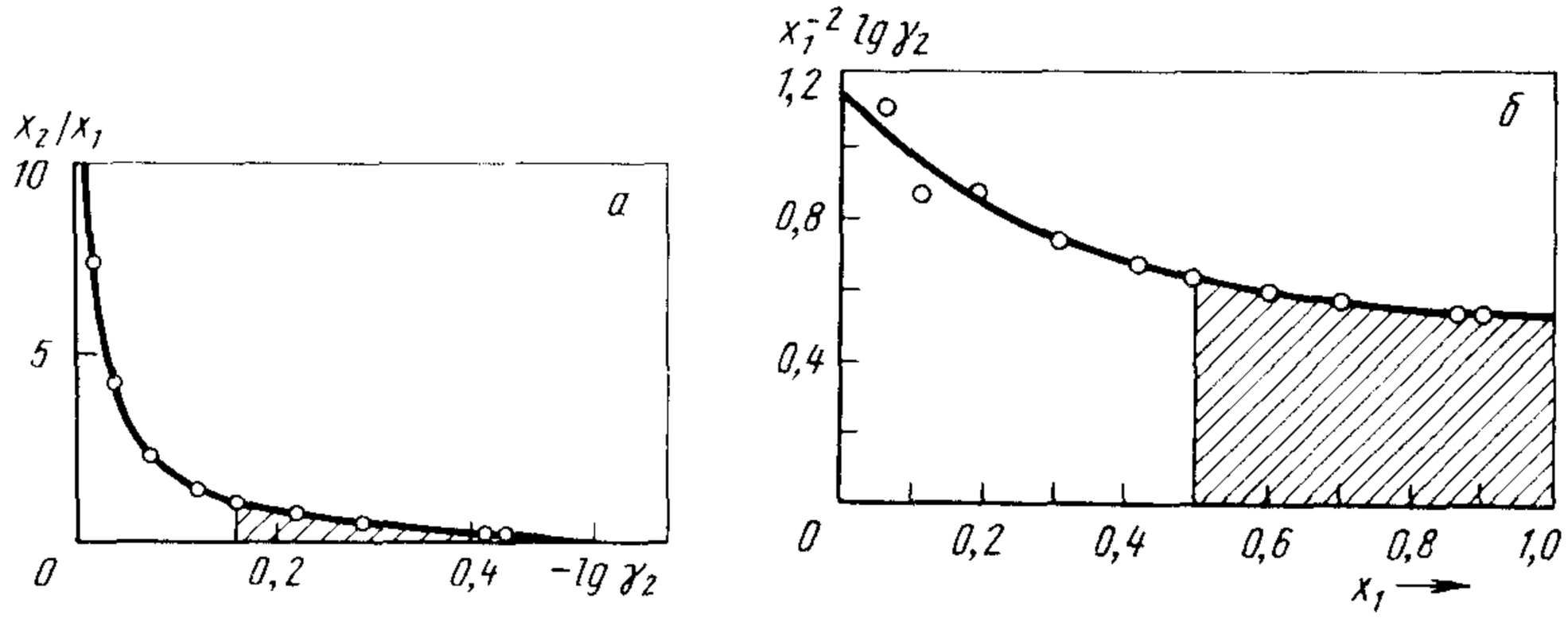


Рис. 54. Графическое представление подинтегральных выражений при вычислении одного из коэффициентов активности компонентов бинарного раствора путем интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема с помощью выражения:
а – (IV. 119), *б* – (IV. 120)

$$x_1^{-2} \lg \gamma_2 = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + \ldots \qquad \text{(IV. 122)}$$

Вблизи $x_2 = 1$ ряд быстро сходится и можно ограничиться двумя его первыми членами. Тогда значения a_0 и a_1 легко определить, построив график функции

$$\lg \gamma_2 / x_1^2 = a_0 + a_1 x_1. \qquad \text{(IV. 123)}$$

Полученные таким образом значения a_0 и a_1 используют при интегрировании указанных уравнений для построения оставшейся части кривой как функции состава.

Если зависимость $\lg \gamma_2$ во всем диапазоне составов можно представить в виде степенного ряда типа (IV. 121) по концентрации первого компонента, то, используя уравнение Гиббса – Дюгема (IV. 117), аналогичным степенным рядом по параметру x_2 можно представить и зависимость $\lg \gamma_1$

$$\lg \gamma_1 = (a_0 + \frac{3}{2} a_1 + 2 a_2) x_2^2 - (a_1 + \frac{8}{3} a_2) x_2^2 + a_2 x_2^4. \qquad \text{(IV. 124)}$$

Из выражения (IV. 124) следует, что коэффициент перед x_2^2, который вносит определяющий вклад в значение $\lg \gamma_1$, помимо параметра a_0, содержит также параметры a_1 и a_2, стоящие при более высоких степенях x_1 в соотношении (IV. 121). Как показывает практика решения обратных задач, связанных с обработкой экспериментальных данных, приемлемые значения коэффициентов ряда типа (IV. 121) при более высоких степенях x_1 можно найти при условии, если ошибки в определении γ_2 пренебрежимо малы. В связи с изложенным аналитический метод расчета коэффициентов активностей одного компонента по значениям другого рекомендуется использовать лишь в тех случаях, когда экспериментальные значения известного коэффициента активности аппроксимируются выражением, содержащим не более одного или двух членов ряда [4]. Отмеченный недостаток аналитического метода решения уравнения Гиббса – Дюгема в настоящее время становится существенно менее ущетимым, так как применение метода регуляризации [176, 177], когда имеются погрешности в экспериментальных значениях коэффициентов активности, позволяет получать надежные и устойчивые решения при учете большего числа членов в разложениях типа (IV. 121).

При обработке экспериментальных данных иногда встречаются случаи, когда при заданной температуре конденсированные растворы не образуют однофазную систему во всем исследуемом диапазоне концентраций. Чтобы исключить влияние различий агрегатных состояний чистых компонентов, при расчетах термодинамических функций раствора за стандарт принимают состояние чистых компонентов в том же агрегатном состоянии, что и раствор, и при тех же значениях температуры и давления. Как видно на рис. 55, *а* изотерма T^* пересекает область двухфазного гетерогенного равновесия. Поэтому экспериментально находят значения активностей компонента A в жидких раство-

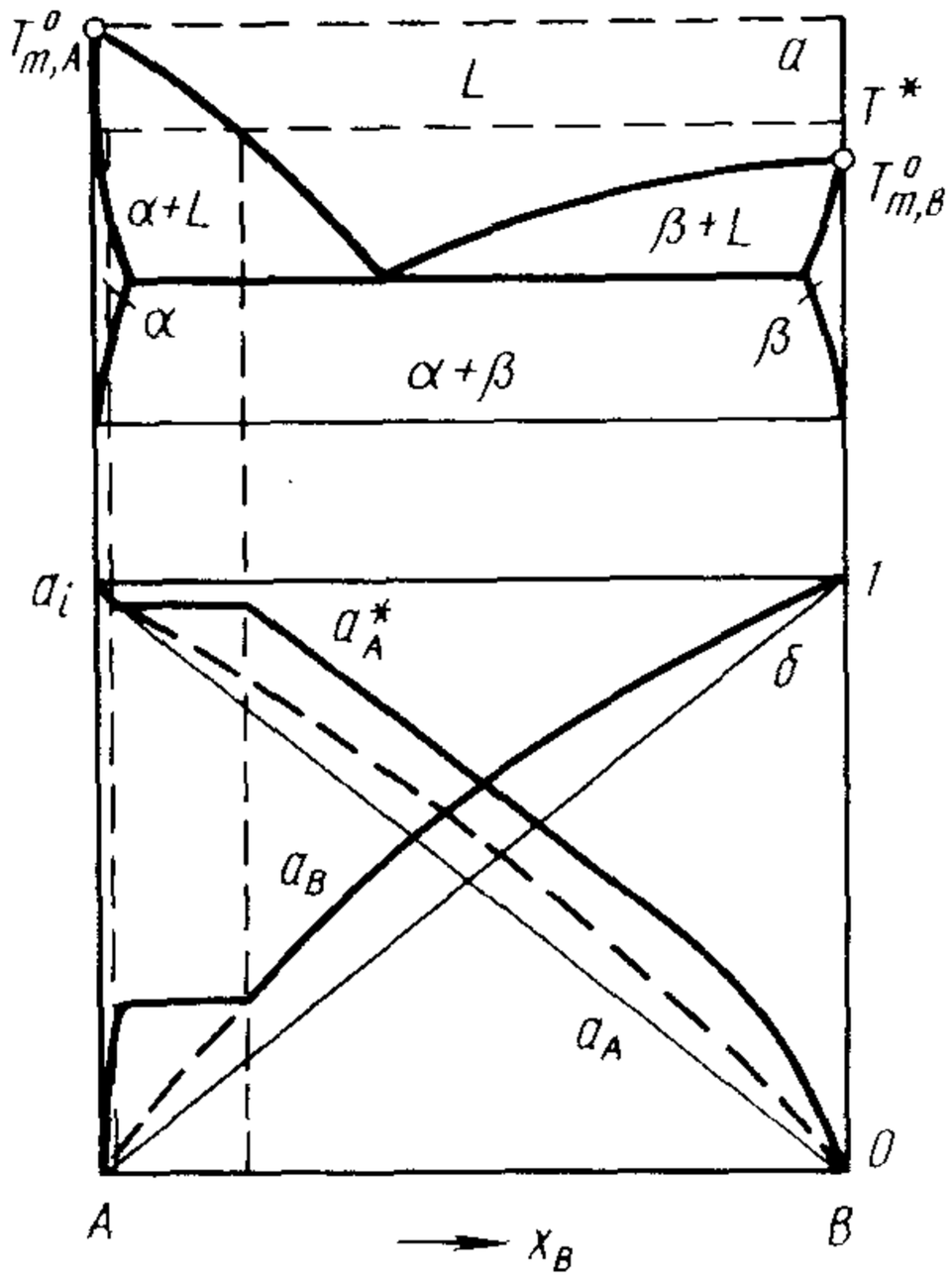


Рис. 55. Концентрационная зависимость активностей компонентов бинарного раствора при наличии гетерогенной области:
а – диаграмма фазовых равновесий;
б – активности компонентов *A* и *B* при температуре *T**

рах (a^*) при температуре $T^* < T^{\circ}_{A,\,m}$ по отношению к чистому твердому веществу *A*. С помощью выражения [178]:

$$a_A = A\, a^*_A \qquad \text{(IV. 125)}$$

эти значения пересчитывают на новое стандартное состояние (жидкий переохлажденный компонент *A* при температуре *T**).

Здесь a_A активность компонента *A* в растворе относительно переохлажденной жидкости, a^*_A – активность компонента *A* в растворе по отношению к чистому твердому веществу *A*, $\Delta c^{\circ}_{p,\,A}$ – разность мольных теплоемкостей компонента *A* в твердом и жидком состояниях.

$$A = \exp(1/RT)\left\{-\Delta h^{\circ}_{m,\,A}(1 - T^*/T^{\circ}_{m,\,A}) - \int_{T^*}^{T^{\circ}_{m,\,A}} \Delta c^{\circ}_{p,\,A}\, dT + T^* \int_{T^*}^{T} (\Delta c^{\circ}_{p,\,A}/T)\, dT \right\}. \qquad \text{(IV. 126)}$$

Величину a_B находят обычным путем, используя выражение Гиббса – Дюгема (IV. 118).

При экспериментальном определении активности более легкоплавкого компонента *B* расчет ведут в такой последовательности: 1) интегрированием уравнения Гиббса – Дюгема определяют активность a^*_A по отношению к твердому компоненту *A*; 2) по уравнению (IV. 125) пересчитывают активность вещества *A* на новое стандартное состояние (переохлажденная жидкость); 3) если это можно сделать с достаточной точностью, то экстраполируют функции a_A и a_B на гетерогенную область и твердые растворы компонента *B* в веществе *A*.

Практический интерес представляют методы интегрирования урав-

нения Гиббса – Дюгема (IV. 117) вдоль линий моновариантного равновесия. Одним из способов решения данной задачи является предложенный в работах [32, 179] "метод третьего компонента", который основан на данных по исследованию твердого бинарного раствора в каком-либо легколетучем жидком растворителе (третьем компоненте) и зависимости химического потенциала третьего компонента от состава. При этом растворимость третьего компонента в твердой фазе должна быть пренебрежимо малой.

Запишем уравнения Гиббса – Дюгема для двух равновесных фаз α и β в трехкомпонентной системе в виде:

$$x_1^\alpha \, \mathrm{d}\,\mu_1 + x_2^\alpha \, \mathrm{d}\,\mu_2 + x_3^\alpha \, \mathrm{d}\,\mu_3 = 0, \qquad \text{(IV. 127)}$$

$$x_1^\beta \, \mathrm{d}\,\mu_1 + x_2^\beta \, \mathrm{d}\,\mu_2 + x_3^\beta \, \mathrm{d}\,\mu_3 = 0.$$

Отсюда будем иметь:

$$\mathrm{d}\,\mu_1 = \left(\frac{x_2^\alpha x_3^\beta - x_2^\beta x_3^\alpha}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha}\right) \mathrm{d}\,\mu_3 ,$$

$$\mathrm{d}\,\mu_2 = \left(\frac{x_1^\beta x_3^\alpha - x_1^\alpha x_3^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha}\right) \mathrm{d}\,\mu_3 . \qquad \text{(IV. 128)}$$

Учитывая, что в твердом растворе третий компонент отсутствует, расчетные соотношения (IV. 128) принимают следующий вид:

$$\mu_1 = \int_1^{x_1^\alpha} \frac{x_2^\alpha x_3^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha} \, \mathrm{d}\,\mu_3, \qquad \text{(IV. 129)}$$

$$\mu_2 = -\int_1^{x_2^\alpha} \frac{x_1^\alpha x_3^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha} \, \mathrm{d}\,\mu_3. \qquad \text{(IV. 130)}$$

Метод третьего компонента можно использовать применительно к твердым растворам, когда прямые методы неприменимы совсем или имеют ограниченный по концентрации диапазон приложения.

Возможность интегрирования системы уравнений типа (IV. 127) в многокомпонентных гетерогенных сплавах на конкретных примерах были рассмотрены в работе [180].

Вводя осмотический коэффициент растворителя, определяемый уравнением (IV. 6), для изменений состава при постоянных температуре и давлении в соответствии с выражением (IV. 117) можно записать:

$$x_1 \ln x_1 \, D\,\Phi + (1 - \Phi) \sum_{i=2}^{k-1} \mathrm{d}\,x_i + \sum_{i=2}^{k-1} x_i \, D \ln \gamma_i = 0. \qquad \text{(IV. 131)}$$

Это уравнение выведено Бьеррумом. В частности, для бинарного раствора уравнение (IV. 131) можно записать в виде

$$(1 - x_2) \ln (1 - x_2) \, D\,\Phi + (1 - \Phi) \, \mathrm{d}\,x_2 + x_2 \, D \ln \gamma_2 = 0 \qquad \text{(IV. 132)}$$

или в интегральной форме:

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{x_2} [(1 - x_2)/x_2] \ln (1 - x_2)\, D\Phi +$$

$$+ \int_0^{x_2} (1 - \Phi)\, \mathrm{d} \ln x_2. \qquad \text{(IV. 133)}$$

Таким образом, коэффициент активности растворенного вещества в данном неидеальном бинарном растворе можно вычислить, если осмотический коэффициент растворителя известен для всех растворов, более разбавленных, чем рассматриваемый раствор, при тех же самых значениях температуры и давления.

Знания активности и коэффициента активности каждого компонента недостаточно для выяснения причин отклонений реальных растворов от идеального поведения, поэтому в термодинамике растворов широко пользуются так называемыми избыточными величинами термодинамических функций.

Ранее на примере идеальных растворов было введено понятие о термодинамических функциях смешения. Определение этих функций легко распространяется и на неидеальные растворы.

Разность между термодинамической функцией смешения y^M для реального раствора и значением этой функции для идеального раствора $y^{M(\mathrm{id})}$ при тех же T и p называется избыточной термодинамической функцией. Избыточные термодинамические функции обозначают символом y^E (E – первая буква английского слова *excess* – избыточный). Таким образом, согласно определению

$$y^E = y^M - y^{M(\mathrm{id})}. \qquad \text{(IV. 134)}$$

Численное значение y^E – это избыток (положительный или отрицательный) величины данного термодинамического свойства раствора по отношению к значению этого же свойства для идеального раствора, составленного из тех же компонентов. Для чистых компонентов, очевидно, $y^E = 0$.

Энергию Гиббса при смешении компонентов, приводящем к образованию неидеального раствора, можно найти из следующего уравнения:

$$g^M = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i^M = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \gamma_i. \qquad \text{(IV. 135)}$$

При выводе этого уравнения, как и других избыточных термодинамических функций, используют симметричный способ нормировки. Взаимные соотношения между избыточными термодинамическими функциями, выраженными в различных системах сравнения, рассмотрены в работе [181]. Сравнивая выражения (IV. 26) и (IV. 135), получаем

$$g^E = g^M - g^{M(\mathrm{id})} = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \gamma_i, \qquad \text{(IV. 136)}$$

где g^E – избыточная энергия Гиббса. На основании уравнения (IV. 115) при учете соотношений типа (IV. 21) и (IV. 22) для двухкомпонентного раствора можно записать

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = g^E - x_2 (\partial g^E / \partial x_2)_{T,\, p},$$
$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = g^E + x_1 (\partial g^E / \partial x_2)_{T,\, p}. \qquad \text{(IV. 137)}$$

Аналогичные выражения справедливы и для других избыточных термодинамических величин:

$$\bar{s}_1^E = s^E (\partial s^E / \partial x_2)_{p,\, T}, \quad \bar{s}_2^E = s^E + x_1 (\partial s^E / \partial x_2)_{p,\, T}, \qquad \text{(IV. 138)}$$

$$\bar{h}_1^E = h^E - x_2 (\partial h^E / \partial x_2)_{p,\, T}, \quad \bar{h}_2^E = h^E +$$
$$+ x_1 (\partial h^E / \partial x_2)_{p,\, T}. \qquad \text{(IV. 139)}$$

Избыточные термодинамические функции легко рассчитать из общеизвестных термодинамических соотношений. Используя выражение (I. 107), избыточную энтропию определяют дифференцированием уравнения (IV. 136) по температуре:

$$s^E = -RT \sum_{i=1}^{k} x_j (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i} - R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \gamma_i. \qquad \text{(IV. 140)}$$

Избыточную энтальпию определяют, подставляя соотношения (IV. 136) и (IV. 140) в уравнение типа (I. 147)

$$h^E = -RT^2 \sum_{i=1}^{k} x_i [\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i} \qquad \text{(IV. 141)}$$

Для расчета избыточного объема уравнение (IV. 136) дифференцируют по давлению

$$v^E = RT \sum_{i=1}^{k} x_j (\partial \ln \gamma_i / \partial p)_{T,\, x_i}. \qquad \text{(IV. 142)}$$

Избыточную внутреннюю энергию определяют подстановкой соотношений (IV. 141) и (IV. 142) в уравнение $u^E = h^E - p\, v^E$:

$$u^E = -RT[T \sum_{i=1}^{k} x_j (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i} +$$
$$+ p \sum_{i=1}^{k} x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial p)_{T,\, x_j}]. \qquad \text{(IV. 143)}$$

Избыточную теплоемкость раствора c_p^E при постоянном давлении можно рассчитать по уравнению:

$$c_p^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T}\right)_{p,\, x_j} = -2RT[\sum_{i=1}^{k} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\, x_j}] -$$
$$- RT^2[\sum_{i=1}^{k} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{p,\, x_j}]. \qquad \text{(IV. 144)}$$

Из приведенных соотношений ясно, что с теоретической точки зрения описание термодинамических свойств неидеальных растворов посредством введения коэффициентов активности (или активностей) компонентов и с помощью избыточных термодинамических функций полностью эквивалентны. Однако избыточные термодинамические свойства в известной степени дают более наглядное представление о

межмолекулярном взаимодействии и в этом смысле позволяют проводить классификацию растворов по характеру отклонений от идеальности, а функции компонентов раствора более прямо, чем избыточные термодинамические функции связаны с давлением пара и другими экспериментально определяемыми свойствами раствора.

Исходя из уравнения (IV. 5), для давления пара растворенного компонента неидеального раствора, вместо соотношения (IV. 37), получим

$$p_i = k_i x_i \gamma_i . \qquad \text{(IV. 145)}$$

При симметричном способе нормировки $k_i = p_i^{\circ}$. С помощью выражений (IV. 42), (IV. 114) и (IV. 128) легко показать, что

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{p,\, x_j} = \left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial T}\right)_{p,\, x_j} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\, x_j} =$$

$$= \frac{\Delta h_{i,\, V}(T)}{RT^2}, \qquad \text{(IV. 146)}$$

где $\Delta h_{i,\, V}(T)$ — мольная теплота испарения i-того вещества из данного раствора.

Подобным же образом на основании формул (II. 23), (IV. 36), (IV. 115) и (IV. 145) при симметричном способе нормировки получим

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial p}\right)_{T,\, x_j} = \frac{v_i^{\circ L}}{RT} + \frac{\bar{v}_i^{L} - v_i^{\circ L}}{RT} = \frac{\bar{v}_i^{L}}{RT}. \qquad \text{(IV. 147)}$$

Численные значения k_i и γ_i зависят от выбора способа нормировки, но произведение $k_i \gamma_i$ равно отношению p_i/x_i и не зависит от выбора стандартного состояния.

Формулы для давления пара растворителя совершенно аналогичны выведенным для растворенных компонентов.

В данном случае они следующие:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1 \gamma_1 , \qquad \text{(IV. 148)}$$

$$(\partial \ln p_1/\partial T)_{p,\, x_i} = \Delta h_{1,\, V}/RT^2 , \qquad \text{(IV. 149)}$$

$$(\partial \ln p_1/\partial p)_{T,\, x_i} = \bar{v}_1^{\alpha}/RT , \ (\alpha = L, S) . \qquad \text{(IV. 150)}$$

При несимметричном способе нормировки для бинарного неидеального раствора можно записать:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1 \gamma_1^{*}, \qquad \text{(IV. 151)}$$

$$p_2 = k_2 x_2 \gamma_2^{*}. \qquad \text{(IV. 152)}$$

В рассматриваемом случае предельным законом для растворителя будет закон Рауля (IV. 43), а для растворенного вещества закон Генри (IV. 37).

Сравнивая выражения (IV. 151) и (IV. 43) или (IV. 152) и (IV. 37), видим, что при несимметричном способе нормировки для любого компонента величина коэффициента активности выражается отношением действительного давления пара к идеальному:

$$\gamma_1^* = p_1/p_1^{id} = p_1/p_1^o x_1;\ \ \gamma_2^* = p_2/p_2^{id} = p_2/k_2 x_2. \qquad \text{(IV. 153)}$$

В симметричном способе нормировки, согласно формуле (IV. 10), из уравнения давления пара (IV. 145) следует, что

$$\text{при } x_1 = 1\ p_1^o = k_1, \ \text{при } x_2 = 1\ p_2^o = k_2, \qquad \text{(IV. 154)}$$

т.е.

$$p_1 = p_1^o x_1 \gamma_1;\ \ p_2 = p_2^o x_2 \gamma_2. \qquad \text{(IV. 155)}$$

Отсюда

$$\gamma_1 = p_1/p_1^{id} = p_1/(p_1^o x_1);\ \ \gamma_2 = p_2/p_2^{id} = p_2/(p_2^o x_2). \qquad \text{(IV. 156)}$$

Из соотношений (IV. 156) следует, что если $\gamma_i > 1$, то парциальное давление компонента i больше, чем давление, вычисленное на основе закона Рауля, т.е. имеются положительные отклонения от закона Рауля. Если же $\gamma_i < 1$, $p_i < p_i^{id}$, и имеются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Коэффициенты активности (IV. 156) имеют простой смысл. Они равны отношению реального парциального давления к тому, которое наблюдалось бы, если бы раствор был идеальным. Таким образом, при использовании симметричного способа нормировки коэффициенты активности служат непосредственной мерой отклонения раствора от идеальности.

Из уравнений (IV. 153) и (IV. 156) следует, что при обоих рассмотренных способах выбора стандартного состояния коэффициента активности растворителя равны

$$\gamma_1 = \gamma_1^* = p_1/(p_1^o x_1), \qquad \text{(IV. 157)}$$

а коэффициенты активности растворенного вещества связаны соотношением

$$k_2 \gamma_2^*/p_2^o. \qquad \text{(IV. 158)}$$

Подставив в уравнение (IV. 118) значения коэффициентов активностей из соотношений (IV. 155) получим

$$(1 - x_2)(\partial \ln p_1/\partial x_2)_{T,\,p} + x_2(\partial \ln p_2/\partial x_2)_{T,\,p} = 0. \qquad \text{(IV. 159)}$$

В соответствии с выражениями (IV. 147), (IV. 150), парциальные давления компонентов зависят от общего давления. При обычных значениях p эта зависимость пренебрежимо мала из-за малых значений v_i. Поэтому формула (IV. 159) практически сводится к уравнению Дюгема – Маргулеса:

$$(1 - x_2)(\partial \ln p_i/\partial x_2)_T + x_2(\partial \ln p_2/\partial x_2)_T = 0, \qquad \text{(IV. 160)}$$

в котором постоянной при дифференцировании остается только температура.

Уравнение (IV. 160), связывающее парциальные давления, справедливо при любых отклонениях от идеальности в растворе. При его выводе допускалось лишь, что газообразная фаза является идеальной га-

зовой смесью и что парциальные мольные объемы компонентов в растворе пренебрежимо малы.

Поскольку $p_1 = p\,x_1^G$, а $p = p_1 + p_2$, то из уравнения (IV. 160) следует [182], что

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}\,x_1^G} = \frac{x_1^G - x_1^L(p)}{x_1^G(1 - x_1^G)}\,. \qquad \text{(IV. 161)}$$

Это соотношение показывает, что состав паровой фазы в бинарной системе принципиально можно рассчитать по изотерме зависимости общего давления насыщенного пара под раствором от состава раствора. Методы определения состава пара, основанные на уравнении (IV. 161), подробно рассмотрены в ряде публикаций [183 – 185]. Особый практический интерес данная методика расчета состава пара над бинарным раствором представляет для систем с сильно различающимися давлениями насыщенного пара компонентов.

Выражение (IV. 160) приводит также к простому критерию вида

$$\frac{\partial p_1/\partial x_1}{p_1/x_1} = \frac{\partial p_2/\partial x_2}{p_2/x_2}\,, \qquad \text{(IV. 162)}$$

с помощью которого можно оценить термодинамически согласованность результатов эксперимента, где производная $\partial\, p_i/\partial\, x_i$ есть наклон касательной к кривой $p_i = f(x_i)$ в точке x, а отношение p_i/x_i есть наклон прямой, соединяющей точку x с началом координат.

Условие равновесия для химической реакции, протекающей в растворителе, определяется уравнением (II. 98). Подставив в это равенство значение μ_i из уравнения (IV. 5), легко убедиться, что для закона действия масс в неидеальных растворах справедливо

$$\ln \prod_i (x_i\,\gamma_i)^{\nu_i} = -\sum_i \nu_i\,\mu_i^{\circ}(T, p)/RT = \ln K_a(T, p) \qquad \text{(IV. 163)}$$

или

$$\prod_i (x_i\,\gamma_i)^{\nu_i} = (x_1'\,\gamma_1')^{\nu_1'}\,(x_2'\,\gamma_2')^{\nu_2'}\ldots/\,(x_1\,\gamma_1)^{\nu_1}\,(x_2\,\gamma_2)^{\nu_2}\ldots =$$
$$= K_a(T, p)\,, \qquad \text{(IV. 164)}$$

где константа равновесия $K_a(T, p)$ для данных растворителя, температуры и давления постоянна. Выражение (IV. 164) можно переписать в виде

$$(x_1')^{\nu_1'}\,(x_2')^{\nu_2'}\ldots/\,(x_1)^{\nu_1}\,(x_2)^{\nu_2}\ldots =$$
$$= K_a(T, p)\,(\gamma_1)^{\nu_1}\,(\gamma_2)^{\nu_2}\ldots/\,(\gamma_1')^{\nu_1'}\,(\gamma_2')^{\nu_2'}\ldots = K_x'\,, \qquad \text{(IV. 165)}$$

где величина K_x' зависит от концентрации.

Зависимость $K_a(T, p)$ от температуры и давления для неидеального раствора, согласно соотношениям (IV. 113), (IV. 163) и (II. 23), имеет вид:

$$\left[\frac{\partial \ln K_a(T, p)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H^{\circ\alpha}}{RT^2};\quad \left[\frac{\partial \ln K_a(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V^{\circ\alpha}}{RT}\,. \qquad \text{(IV. 166)}$$

В соответствии с выражением (IV. 165)

$$\left(\frac{\partial \ln K'_x}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_a(T, p)}{\partial T}\right)_p - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p . \qquad \text{(IV. 167)}$$

На основе этого уравнения при учете соотношений (IV. 114) и (IV. 166) получим

$$(\partial \ln K'_x / \partial T)_p = \Delta H^\alpha / RT^2 , \qquad \text{(IV. 168)}$$

где ΔH^α – теплота реакции в данном растворе.

Аналогичным образом нетрудно убедиться, что

$$(\partial \ln K'_x / \partial p)_T = -\Delta V^\alpha / RT, \qquad \text{(IV. 169)}$$

где ΔV^α – изменение объема при протекании реакции в данном растворе.

На основании соотношений (II. 98) и (IV. 5) при равновесии двух неидеальных фаз будем иметь

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = \mu_i^{o\alpha} - \mu_i^{o\beta} + RT \ln [(x_i \gamma_i)^\alpha / (x_i \gamma_i)^\beta] =$$

$$= RT \ln K_i(T, p) + RT \ln [(x_i \gamma_i)^\alpha / (x_i \gamma_i)^\beta] = 0. \qquad \text{(IV. 170)}$$

В уравнении (IV. 170) введено обозначение

$$\mu_i^{o\alpha} - \mu_i^{o\beta} = RT \ln K_i(T, p) . \qquad \text{(IV. 171)}$$

Отсюда

$$K_i(T, p) = x_i^\beta \gamma_i^\beta / x_i^\alpha \gamma_i^\alpha , \qquad \text{(IV. 172)}$$

где коэффициент распределения $K_i(T, p)$ для данной пары растворителей является функцией только температуры и давления. Уравнение (IV. 172) представляет собой общую форму закона распределения Нернста [186].

Если одна из фаз является предельно разбавленным идеальным раствором, а другая – нет, то уравнение (IV. 172) позволяет рассчитать коэффициент активности γ_i в неидеальной фазе.

По аналогии с предыдущим имеем

$$[\partial \ln K_i(T, p) / \partial T]_p = (h_i^{o\beta} - h_i^{o\alpha}) / RT^2 = \Delta h_i^{o(\alpha \to \beta)} / RT^2 , \qquad \text{(IV. 173)}$$

$$[\partial \ln K_i(T, p) / \partial p]_T = -\Delta v_i^{o(\alpha \to \beta)} / RT, \qquad \text{(IV. 174)}$$

где $\Delta h_i^{o(\alpha \to \beta)}$ – стандартное изменение энтальпии, а $\Delta v_i^{o(\alpha \to \beta)}$ – стандартное изменение объема при переносе 1 моля компонента i из раствора α в раствор β. Величины $\Delta h_i^{o(\alpha \to \beta)}$ и $\Delta v_i^{o(\alpha \to \beta)}$ являются функциями только от T и p и не зависят от состава фаз.

Из соотношений (IV. 114), (IV. 172) и (IV. 173) следует также, что

$$\left[\frac{\partial \ln (x_i^\beta / x_i^\alpha)}{\partial T}\right]_p = (\bar{h}_i^\beta - \bar{h}_i^\alpha) / RT^2 = \Delta \bar{h}_i^{\alpha \to \beta} / RT^2 . \qquad \text{(IV. 175)}$$

Осмотическое давление, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения неидеального раствора пропорциональны активности растворителя [4] и определяются соответственно уравнением Доннана и Гуггенгейма

$$\pi = -\Phi RT \ln x_1 / \bar{v}_1^{\circ}, \qquad \text{(IV. 176)}$$

а также из выражений

$$\ln a_1^L \approx -\frac{\Delta h_{m,1}^{\circ}}{RT_{m,1}^{\circ}} \frac{\Delta T_m}{T_{m,1}^{\circ}} + \left(\frac{\Delta h_{m,1}^{\circ}}{R} - \right.$$

$$\left. - \frac{\Delta c_{p,1}^{\circ}}{2R}\right) \left(\frac{\Delta T_m}{T_{m,1}^{\circ}}\right)^2 + \ldots, \qquad \text{(IV. 177)}$$

$$\Delta T_v = -\frac{R(T_{v,1}^{\circ})^2}{\Delta h_{v,1}^{\circ}} \ln a_1^L, \qquad \text{(IV. 178)}$$

где $\Delta h_{m,1}^{\circ}$, $T_{m,1}^{\circ}$ – теплота и температура плавления чистого растворителя соответственно, $\Delta h_{v,1}^{\circ}$ и $T_{v,1}^{\circ}$ – теплота испарения и температура кипения чистого растворителя при данном давлении; $\bar{v}_1^{\circ}$ – мольный объем чистого растворителя при давлении $1/2(p'' + p')$, p' и p'' – давления, приложенные к раствору и чистому растворителю $\Delta c_{p,1}^{\circ} = c_{p,1}^{\circ L} - c_{p,1}^{\circ S}$,

$$\Delta T_v = T - T_{v,1}^{\circ} > 0; \quad \Delta T_m = T - T_{m,1}^{\circ} < 0.$$

Если пренебречь сжимаемостью чистого растворителя, то в формуле (IV. 176), вместо $\bar{v}_1^{\circ}$, будет стоять v_1°. Для разбавленного неидеального бинарного раствора выражения (IV. 176) и (IV. 177) преобразуются к виду:

$$\pi = -\Phi R T c_2, \qquad \text{(IV. 179)}$$

где

$$c_2 \approx x_2 / v_1^{\circ}, \qquad \text{(IV. 180)}$$

$$\Delta T_m = -\Phi \frac{R(T_{m,1}^{\circ})^2}{\Delta h_{m,1}^{\circ}} x_2. \qquad \text{(IV. 181)}$$

По характеру отклонений от идеальности раствора можно судить о природе растворов и классифицировать их [242]. Различают два предельных случая отклонений от идеальности:

1. Регулярные растворы, для которых

$$h^E \gg T|s^E|, \qquad \text{(IV. 182)}$$

и, следовательно,

$$g^E \approx h^E. \qquad \text{(IV. 183)}$$

В этом случае отклонения от идеальности обусловлены главным образом теплотой смешения.

2. Атермальные растворы, для которых

$$h^E \ll T|s^E|, \qquad \text{(IV. 184)}$$

и, следовательно,

$$g^E \approx -T s^E. \qquad \text{(IV. 185)}$$

В этом случае отклонения от идеальности в значительной мере обусловлены энтропийными изменениями.

5. Термодинамические функции гетерогенных смесей

Метод парциальных термодинамических функций, сформулированный Гиббсом и широко введенный в практику Льюисом, является основным в термодинамике растворов и предназначен для описания растворов (гомогенных систем). Однако реальные системы характеризуются, как правило, чередованием гомогенных (однофазных) и гетерогенных (многофазных) областей.

В работах Г.Ф. Воронина [187] показано, что к гетерогенным смесям также применимы понятия парциальных термодинамических функций и соотношения, связывающие парциальные и интегральные величины. Метод парциальных мольных функций гетерогенных смесей, дополняет аналогичное семейство функций гомогенных растворов.

Парциальной мольной величиной компонента гетерогенной смеси *называется изменение соответствующей интегральной функции в процессе* равновесного превращения фаз с участием одного моля данного чистого компонента [187]. Отличие приведенной формулировки парциальной термодинамической функции компонента гетерогенной смеси от аналогичного определения для компонента гомогенной фазы состоит в том, что она учитывает не только разбавленные системы при добавлении чистого компонента, как в случае гомогенного раствора, но и соответствующую фазовую реакцию, возникающую при этом добавлении.

Если в бинарной системе $A - B$ при некоторой температуре T и бруттосоставе x сосуществуют фазы α состава $A_{1-x'}B_{x'}$ и β состава $A_{1-x''}B_{x''}$, то при добавлении к большой массе такой смеси одного моля компонента A химический состав обеих фаз, очевидно, не изменится, но произойдет перераспределение масс фаз в результате реакции

$$\frac{x'}{x'' - x'} \left\{ A_{1-x''}B_{x''} \right\} + A = \frac{x''}{x'' - x'} \left\{ A_{1-x'}B_{x'} \right\}. \qquad \text{(IV. 186)}$$

Аналогично при добавлении к смеси одного моля компонента B:

$$\frac{1 - x''}{x'' - x'} \left\{ A_{1-x'}B_{x'} \right\} + B = \frac{1 - x'}{x'' - x'} \left\{ A_{1-x''}B_{x''} \right\}. \qquad \text{(IV. 187)}$$

Согласно уравнениям (IV. 186) и (IV. 187), парциальная мольная функция компонента A в гетерогенной смеси выражается равенством

$$\bar{\bar{y}}_A = \frac{x''}{x'' - x'} y(x') - \frac{x'}{x'' - x'} y(x''), \qquad \text{(IV. 188)}$$

а для компонента B

$$\bar{\bar{y}}_B = \frac{1 - x'}{x'' - x'} y(x'') - \frac{1 - x''}{x'' - x'} y(x'). \qquad \text{(IV. 189)}$$

Здесь двумя чертами наверху отмечены парциальные функции, относящиеся к гетерогенной области, $y(x)$ – интегральная функция фазы. Индексы $'$ и $''$ соответствуют составам фаз α и β на границе фазовой области.

Раскрыв в соотношениях (IV. 188) и (IV. 189) значения $y(x)$ с помощью известных термодинамических уравнений типа (I. 15), получим формулы связывающие функции $\overline{\overline{y}}_A$ и $\overline{\overline{y}}_B$ с граничными значениями парциальных мольных функций компонентов A и B в сосуществующих фазах α и β:

$$\overline{\overline{y}}_A = \frac{x'x''}{x'' - x'}\left[\bar{y}_B(x') - \bar{y}_B(x'') + \frac{1 - x'}{x'}\bar{y}_A(x') - \right.$$

$$\left. - \frac{1 - x''}{x''}\bar{y}_A(x'')\right] \quad , \qquad \text{(IV. 190)}$$

$$\overline{\overline{y}}_B = \frac{(1 - x')(1 - x'')}{x'' - x'}\left[\bar{y}_A(x'') - \bar{y}_A(x') + \right.$$

$$\left. + \frac{x''}{1 - x''}\bar{y}_B(x'') - \frac{x'}{1 - x'}\bar{y}_B(x')\right]. \qquad \text{(IV. 191)}$$

Анализ выражений (IV. 190) и (IV. 191) показывает, что парциальные мольные величины компонентов гетерогенной смеси не зависят от ее химического состава, поскольку переменная x не входит в эти равенства. По этой причине функции y_A и y_B только формально удовлетворяют дифференциальным уравнениям Гиббса – Дюгема, так как при любых x производные этих функций по составу обращаются в нуль.

Из уравнений (IV. 188) и (IV. 189) непосредственно вытекают равенства

$$y(x') = (1 - x')y_A + x'y_B, \qquad \text{(IV. 192)}$$

$$y(x'') = (1 - x'')y_A + x''y_B. \qquad \text{(IV. 193)}$$

Отсюда видно, что уравнения, связывающие интегральные свойства с обычными и с гетерогенными парциальными мольными величинами имеют одинаковый вид. Таким образом, значение интегральной величины y на границе фазовых областей α и β можно вычислить с помощью парциальных функций компонентов гетерогенных смесей. Этим результатом и обосновывается метод расчета интегральных свойств фаз по парциальным свойствам, измеренным в гетерогенных областях составов.

В дополнение к равенствам (IV. 192) и (IV. 193) справедливы уравнения:

$$y(x) = (1 - x)y_A + xy_B, \qquad \text{(IV. 194)}$$

где интегральную функцию гетерогенной смеси $y(x)$ рассчитывают из соответствующих интегральных функций равновесных фаз [188] по "правилу рычага"

$$y(x) = \frac{x'' - x}{x'' - x'}y(x') + \frac{x - x'}{x'' - x}y(x''). \qquad \text{(IV. 195)}$$

Из выражения (IV. 195) следует соотношение

$$\frac{\partial y(x)}{\partial x} = \frac{y(x'') - y(x')}{x'' - x'}, \qquad \text{(IV. 196)}$$

которое схоже с аналогичным выражением для гомогенных растворов

$$\partial y / \partial x_i = \bar{y}_i - \bar{y}_k, \qquad \text{(IV. 197)}$$

где под k подразумевается компонент, мольная доля которого изменяется зависимо.

Вместо уравнения типа (I. 11) для гетерогенной двухфазной смеси будет справедливо выражение

$$\bar{\bar{y}}_A = y(x') - x' \frac{y(x'') - y(x')}{x'' - x'}. \qquad \text{(IV. 198)}$$

В частном случае, когда y является энергией Гиббса ($y = g$), согласно условиям химического равновесия можем записать

$$\bar{g}_A(x') = g_A(x''), \quad \bar{g}_B(x') = \bar{g}_B(x''). \qquad \text{(IV. 199)}$$

С учетом этих выражений на основании формул (IV. 190) и (IV. 191) получим

$$\bar{\bar{g}}_A(x) = \bar{g}_A(x') = \bar{g}_A(x''), \qquad \text{(IV. 200)}$$

$$g_B(x) = \bar{g}_B(x') = \bar{g}_B(x''), \qquad \text{(IV. 201)}$$

т.е. скачок химического потенциала при переходе из однофазной области в двухфазную и наоборот равен нулю.

В общем случае на границе области сосуществования фаз скачки парциальных термодинамических функций не равны нулю и определяются [189] из выражений:

$$\bar{\bar{y}}_A - \bar{y}_A = \frac{x'}{x'' - x'} \left\{ x'' [\bar{y}_B(x') - \bar{y}_B(x'')] + \right.$$
$$\left. + (1 - x'') [\bar{y}_A(x') - \bar{y}_A(x'')] \right\}, \qquad \text{(IV. 202)}$$

$$\bar{\bar{y}}_B = \bar{y}_B(x') = \frac{1 - x'}{x'' - x'} \left\{ (1 - x'') [\bar{y}_A(x'') - \bar{y}_A(x')] + \right.$$
$$\left. + x'' [\bar{y}_B(x'') - \bar{y}_B(x')] \right\}. \qquad \text{(IV.203)}$$

Разделив (IV. 202) на (IV. 203), получим

$$\frac{\bar{\bar{y}}_A - \bar{y}_A(x')}{\bar{\bar{y}}_B - \bar{y}_B(x')} = - \frac{x'}{1 - x'} \qquad \text{(IV. 204)}$$

и аналогично для другой фазовой границы

$$\frac{\bar{\bar{y}}_A - \bar{y}_A(x'')}{\bar{\bar{y}}_B - \bar{y}_B(x'')} = - \frac{x''}{1 - x''}. \qquad \text{(IV. 205)}$$

Выражения для парциальных мольных величин компонентов гетерогенной смеси вида (IV. 190) или (IV. 191) включают в себя свойства обоих компонентов в обеих фазах. Эти выражения легко представить

через свойства только одной из равновесных фаз, если использовать условие химического равновесия компонентов в сосуществующих фазах. Опуская детали выкладок [187], приведем сводку уравнений, которые связывают парциальные термодинамические свойства гетерогенных смесей со свойствами одной из равновесных фаз на границе интервала однородности.

Эти уравнения следующие:

$$\bar{\bar{s}}_A = \bar{s}_A(x') - \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}, \tag{IV. 206}$$

$$\bar{\bar{s}}_B = \bar{s}_B(x') + \frac{1-x'}{x'} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}, \tag{IV. 207}$$

$$\bar{\bar{h}}_A = \bar{h}_A(x') - T\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}, \tag{IV. 208}$$

$$\bar{\bar{h}}_B = \bar{h}_B(x') + T\frac{1-x'}{x'} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}, \tag{IV. 209}$$

$$\bar{\bar{c}}_{p,A} = \bar{c}_{p,A}(x') - T\frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\, T} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} -$$

$$- T\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}^2 x'}{\mathrm{d}\, T^2} - T\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x^2}\right)_{x=x'} \left(\frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, t}\right)^2, \tag{IV. 210}$$

$$\bar{\bar{c}}_{p,B} = \bar{c}_{p,B}(x') + T\frac{1-x'}{x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\, T} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} +$$

$$+ T\frac{1-x'}{x'} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}^2 x'}{\mathrm{d}\, T^2} - T\left[\frac{1}{(x')^2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} -\right.$$

$$\left. - \frac{1-x'}{x'} \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x^2}\right)_{x=x'}\right] \left(\frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}\right)^2. \tag{IV. 211}$$

Последние слагаемые в уравнениях (IV. 206) – (IV. 209) вида

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T}, \tag{IV. 212}$$

$$T\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{x=x'} \frac{\mathrm{d}\, x'}{\mathrm{d}\, T} \tag{IV. 213}$$

характеризуют скачки парциальных мольных энтропий и энтальпий компонентов соответственно при переходе этих функций через концентрационную границу фазы α. Если $\mathrm{d}\, x'/\mathrm{d}\, T = 0$, т.е. граница области гомогенности на диаграмме состояний строго вертикальна, то скачки y рассматриваемых свойств отсутствуют и справедливы равенства

$$\bar{s}_A(x') = \bar{\bar{s}}_A, \quad \bar{s}_B(x') = \bar{\bar{s}}_B, \tag{IV. 214}$$

$$\bar{h}_A(x') = \bar{\bar{h}}_A, \quad \bar{h}_B(x') = \bar{\bar{h}}_B. \tag{IV. 215}$$

Указанные скачки не исчезают для промежуточных фаз с узкой областью гомогенности, хотя для "точечных" фаз производная $\mathrm{d}\, x'/\mathrm{d}\, T \to$ $\to 0$. Это связано с тем, что предельное значение величины $(\partial \mu_i/\partial x)_{x=x'}$

с уменьшением интервала однородности промежуточной фазы стремится к минус бесконечности [187].

В случае "узкой" первичной фазы на основе компонента A или B, величиной вида (IV. 214) можно пренебречь.

На рис. 56 схематически показана зависимость интегральной функции раствора (y) и парциальной мольной величины компонента B от мольной доли x в области первичного гомогенного раствора α, гетерогенной двухфазной смеси $\alpha + \beta$ и первичного раствора β. На границах фазовых областей (их абсциссы на рис. 56, *б* x' и x'') отмечены скачки парциального мольного свойства (энтропии, энтальпии) для данного компонента. Из условия фазового равновесия $\mu_B^{\alpha}(x') = \mu_B^{\beta}(x'')$ следует, что скачок μ_B на границах фазовых областей α и β будет равен нулю.

Скачки парциальных мольных величин на границах фазовых областей не приводят к каким-либо осложнениям при использовании соотношения Гиббса – Дюгема для нахождения интегральных термодинамических свойств системы.

Предположим, что требуется рассчитать интегральную энтальпию образования сплава состава $A_{1-x''}B_{x''}$ ($x = x''$). В этом случае уравнение Гиббса – Дюгема удобно использовать в форме [189]

$$\frac{1}{1 - x''} s^M(x'') = \int_0^{x'} \bar{s}_B^M(x)\, \mathrm{d}\left(\frac{x}{1 - x}\right) + \int_{x'}^{x''} \bar{\bar{s}}_B^M\, \mathrm{d}\left(\frac{x}{1 - x}\right). \qquad \text{(IV. 216)}$$

Поскольку $\bar{s}_B \neq f(x)$, то величину $\bar{s}_B$ можно вынести за знак интеграла. Учтя, что при

$$\int_0^{x'} \bar{s}_B^M(x)\, \mathrm{d}\frac{x}{1 - x} = \frac{1}{1 - x'} s^M(x'), \qquad \text{(IV. 217)}$$

в итоге получим:

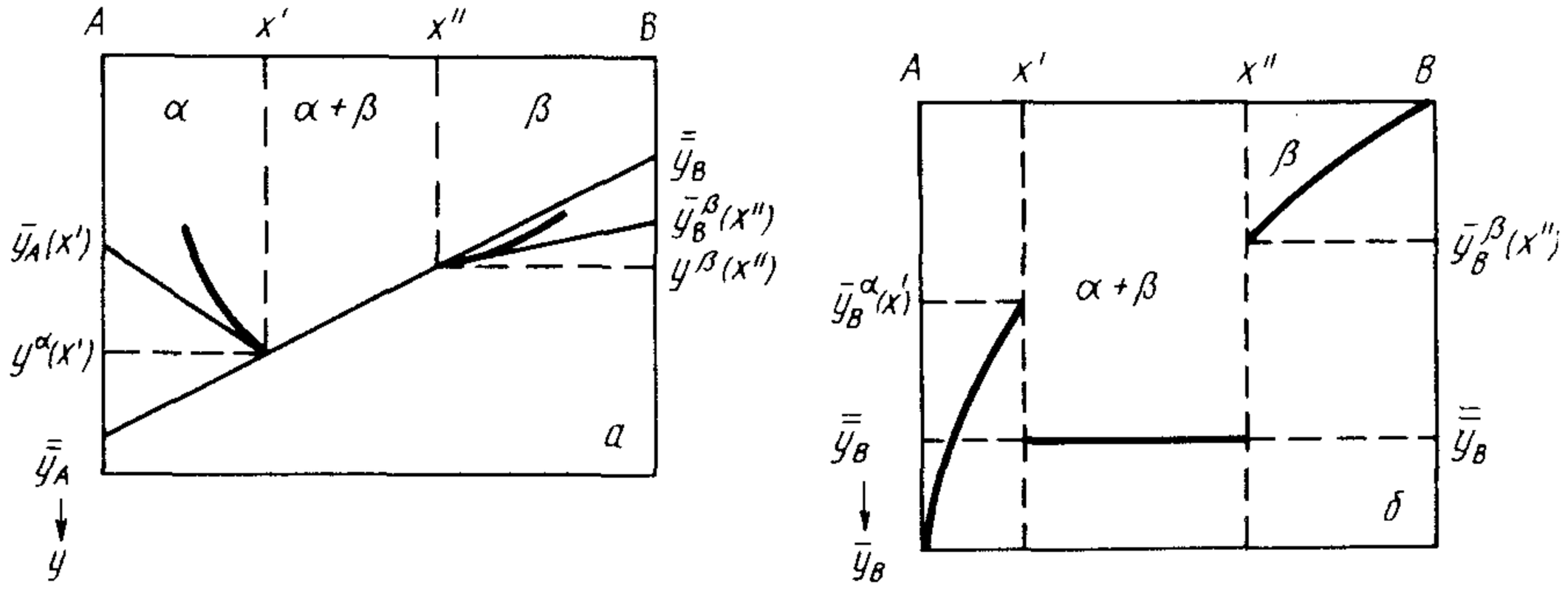


Рис. 56. Схематическая зависимость:
интегральной термодинамической функции y (*а*) и парциальной термодинамической функции (энтальпии, энтропии) от состава в системе с разрывом растворимости (*б*)

$$s^M(x'') = \frac{1 - x''}{1 - x'} s^M(x') + \frac{x'' - x'}{1 - x'} \bar{\bar{s}}_B . \qquad \text{(IV. 218)}$$

В конкретных расчетах необходимо обращать внимание на выбор стандартного состояния для парциальных функций гетерогенных смесей в тех случаях, когда равновесные фазы находятся в различных агрегатных состояниях.

Таким образом, понятие парциальных мольных величин гетерогенных смесей и следствия, из него вытекающие, дополняют известные представления термодинамики растворов новыми положениями, касающимися систем с чередующимися гомогенными и гетерогенными областями составов, и позволяют легко устанавливать взаимосвязи между термодинамическими свойствами сплавов и диаграммами состояний.

Глава V
МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

При решении прямых и обратных задач термодинамики фазовых равновесий обычно используют модельные представления о характере межмолекулярного взаимодействия в растворах, которые позволяют получить конкретную форму уравнений для тех или иных термодинамических функций и, следовательно, вывести взаимосвязи между параметрами, определяющими состояние равновесной системы. Использование определенных моделей дает возможность не только рассчитать термодинамические свойства растворов, но также высказать важные суждения по поводу отклонений этих свойств от модели, что тоже является весьма ценной информацией относительно физико-химической природы фаз, образующих рассматриваемую систему.

К настоящему времени предпринято довольно большое число попыток математического описания зависимости термодинамических свойств растворов в широком диапазоне температур и составов. Ниже кратко охарактеризованы те из моделей, которые нашли наиболее широкое распространение в практике расчета и анализа диаграмм состояний *металлических и полупроводниковых систем.*

1. Модель регулярного раствора и ее модификации

Существенную роль в развитии термодинамического описания фазовых равновесий, начиная от работ Бирона и Ван Лаара (см. [117]), сыграла модель регулярного раствора [190 – 192] и ее последующие модификации.

Ван Лаар, основываясь на идеях Ван-дер-Ваальса [31] и принимая энтропию неидеального раствора равной энтропии идеального раствора, установил математическую зависимость избыточной теплоты смешения $H^{M(E)}$, а следовательно, и функции G^E от состава.

Метод Ван Лаара получил дальнейшее развитие в работах Гайтлера, Скэтчарда, Карлсона и Колбэрна и др. (см. [117]).

Наиболее часто используют уравнение Ван Лаара в следующей форме:

$$G^E/RT = x_1 x_2 / (x_1 A + x_2 B), \qquad (V.1)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{(1 + x_1 A/x_2 B)^2} = A\left(\frac{x_2 B}{x_1 A + x_2 B}\right)^2, \qquad (V.2)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{(1 + x_2 B/x_1 A)^2} = B\left(\frac{x_1 A}{x_1 A + x_2 B}\right)^2, \qquad (V.3)$$

где A и B – параметры уравнения.

Отличительная особенность уравнения (IV. 1) та, что функция $\omega = G^E/x_1 x_2$ зависит от концентрации раствора нелинейно, а обратная ей величина $1/\omega$ линейно связана с составом.

Гильдебранд ввел в термодинамику растворов термин "регулярный раствор" как характеристику такого раствора, у которого избыточный объем равен нулю, энтропия смешения такая же, как у идеального раствора, а все отклонения от идеальности обусловлены только энтальпией смешения при образовании раствора из чистых компонентов [190 – 192].

Модель регулярного раствора основана на представлении о независимости энергии системы от характера атомного распределения и учитывает только различие в энергиях взаимодействия разноименных и одноименных атомов, являющихся ближайшими соседями. Она приложима к системам, образованным неполярными компонентами с незначительно (в несколько раз) различающимися мольными объемами, у которых молекулы имеют приблизительно сферическую форму.

Не вполне последовательное молекулярно-статистическое рассмотрение, принятое в работах Скэтчарда и Гильдебранда приводит к выражениям для коэффициентов активностей регулярной смеси, имеющим вид:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1^o \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2; \qquad (V.4)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2^o \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \qquad (V.5)$$

где Φ_i и δ_i – объемная доля i-того компонента и его параметр растворимости, соответственно.

Если выполняется условие

$$v_1^o = v_2^o, \qquad (V.6)$$

то выражения (V. 4) и (V. 5) преобразуются к виду:

$$RT \ln \gamma_1 = \text{const}\, x_2^2 \quad \text{и} \quad RT \ln \gamma_2 = \text{const}\, x_1^2. \qquad (V.7)$$

Из равенства нулю избыточной энтропии регулярного раствора, согласно работе [4], вытекают следующие соотношения:

$$\ln \gamma_1 = f_1(1/T), \quad \ln \gamma_2 = f_2(1/T). \qquad (V.8)$$

Наоборот, соблюдение равенств (V. 8) свидетельствует о том, что избыточная энтропия данного раствора равна нулю.

Таким образом, в регулярных растворах логарифм коэффициента активности компонента обратно пропорционален абсолютной температуре.

Избыточная энергия Гиббса при образовании регулярного раствора, а следовательно, и его избыточная энтальпия определяются относительно простым выражением:

$$G^E = H^{M(E)} \approx \text{const}\, x_1\, x_2\,, \qquad \text{(V. 9)}$$

которое является уравнением параболы. Посольку избыточная энтропия регулярного раствора принята равной нулю, то в выражении (V. 9) константа не должна зависеть от температуры.

Отметим, что параболическая форма зависимости $G^E \sim f(x_2)$ или $H^E \sim f(x_2)$ не служит однозначным признаком регулярности раствора, так как при этом другие условия регулярного поведения могут и не соблюдаться.

Вопрос о концентрационных пределах применимости модели регулярного раствора рассмотрен в работах [193, 194]. В работе Даркена [193] было показано, что условия регулярного поведения в бинарных металлических системах как правило нарушаются в среднем (x_2 = = 0,3 ÷ 0,7) диапазоне составов. Используя соотношение Гиббса – Дюгема, можно показать, что в реальных растворах в интервале составов, где коэффициент активности, например, растворителя определяется уравнением регулярного раствора вида (V. 7). Коэффициент активности растворенного вещества можно вычислить по форме:

$$RT \ln \gamma_2 = \omega x_1^2 + J \ldots\,, \qquad \text{(V. 10)}$$

где ω – константа, связанная с характером межмолекулярного взаимодействия, которая получила название энергии смешения, J – постоянная интегрирования.

Очевидно, что константа интегрирования должна быть равна нулю только в случае, если условия регулярного поведения раствора выполняются во всем диапазоне составов. Однако, как показывает опыт, этого на самом деле не наблюдается и константа J в реальных растворах принимает конечные значения.

Анализ пределов области применимости модели регулярного раствора на основе рассмотрения параметра межмолекулярного взаимодействия ω в терминах парциальных мольных величин был предпринят в работе [194]. Такой подход дал основание сформулировать условия граничной регулярности, согласно которым любой разбавленный бинарный раствор является регулярным до определенного предела. Эти условия можно представить в следующем виде [194]:

$$\omega^* = \bar{\omega}_A^* = \bar{\omega}_B^* - \omega_B^{E*};\ (\mathrm{d}\,\omega^*/\mathrm{d}\,x_A) = 0,\ \text{при}\ x_B \to 0, \qquad \text{(V. 11)}$$

$$\omega^* = \bar{\omega}_A^* = \bar{\omega}_B^* - \bar{\omega}_A^{E*};\ (\mathrm{d}\,\omega^*/\mathrm{d}\,x_B) = 0,\ \text{при}\ x_A \to 0. \qquad \text{(V. 12)}$$

Можно убедиться, что законы бесконечно разбавленных растворов (законы Рауля и Генри) обобщаются законом граничной регулярнос-

ти и в то же время закон граничной регулярности справедлив в более широком диапазоне концентраций, нежели законы Рауля и Генри. Геометрическая интерпретация закона граничной регулярности дана на рис. 57.

На этом рисунке видно, что характерной особенностью концентрационной зависимости функции ω является наличие горизонтальных участков вблизи ординат чистых компонентов A и B.

Анализ показывает [194], что широко используемые на практике разновидности модели регулярного раствора, учитывающие зависимость энергии смешения от концентрации, не удовлетворяют условиям граничной регулярности. Это может служить одной из причин неадекватного отражения термодинамических свойств бинарных растворов уравнениями моделей субрегулярного раствора и более сложных аппроксимаций. Последнее приобретает определенный смысл и должно учитываться при решении некорректных задач термодинамики фазовых равновесий.

Теория регулярного раствора внутренне противоречива. Как уже отмечалось, энтропия регулярного раствора равна энтропии идеального раствора, а отклонения от идеальности обусловлены только тем, что энтальпия смешения не равна нулю. В основе этого допущения лежит *предположение о независимости величины изменения энтропии при* образовании раствора от теплового эффекта, которое может строго выполняться только для идеальных смесей, где $H^{M(E)}$ равна нулю.

Если $H^{M(E)}$ раствора имеет конечные положительные и отрицательные значения, то они влияют на величину энтропии смешения [195].

Более строгое обоснование по сравнению с моделью регулярного раствора Скэтчарда – Гильдебранда имеет предложенная Э. Гуггенгеймом и др. (см. [169, 196, 197]) решеточная модель раствора, получившего название "строго" регулярного. Теория "строго" регулярного раствора подробно изложена также в монографиях [198 – 200]. Понятие "строго" регулярного раствора не включает в себя допущение о полной хаотичности распределения молекул в растворе, с которой связано представление об обычном регулярном растворе. В теории "строго" регулярного раствора принято что жидкий раствор обладает квазикристаллической структурой (где каждая молекула за-

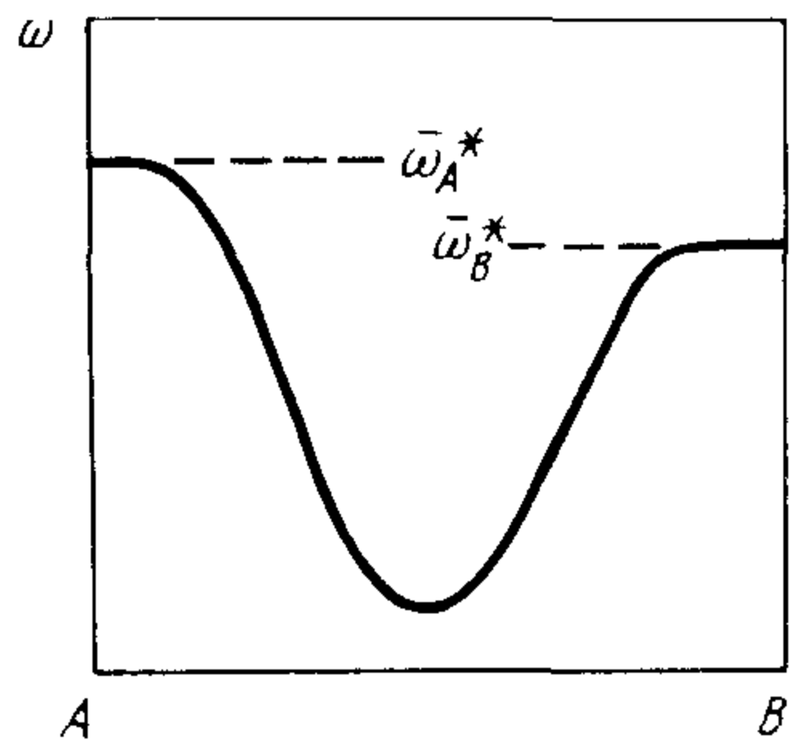


Рис. 57. К обоснованию закона граничной регулярности

нимает один узел квазирешетки с координационным числом z), образован из компонентов, не различимых по размерам и форме, и имеет потенциальную энергию, равную сумме энергий взаимодействия пар ближайших соседей.

Основной параметр теории – энергия взаимообмена (ω_{12}) – характеризует изменение потенциальной энергии системы в процессе замены пар 1 – 1 и 2 – 2 на пару 1 – 2. Этот процесс рассматривается как квазихимическая реакция и условно может быть представлен в виде уравнения:

$$1/2(1-1) + 1/2(2-2) \rightleftharpoons (1-2). \qquad \text{(V. 13)}$$

В соответствии с этим уравнением величина энергии взаимообмена $\bar{\omega}_{12}$ определяется из выражения

$$\omega_{12} = u_{12} - 1/2\,(u_{11} + u_{22}), \qquad \text{(V. 14)}$$

где u_{ij} – энергия взаимодействия пары $i - j$.

Термодинамические функции "строго" регулярного раствора можно рассчитать по формулам двух приближений: квазихимического (первое приближение) и нулевого.

Приближенный метод оценки величины конфигурационного интеграла с использованием приемов комбинаторики и предположения "о независимости пар" молекул (см. подробнее в работах [198, 199]) приводит к следующему уравнению квазихимического равновесия (квазихимическая формула):

$$\frac{\bar{X}_{12}^2}{(N_1 - \bar{X}_{12})(N_2 - \bar{X}_{12})} = \exp\left(-\frac{2\,\omega_{12}}{kT}\right), \qquad \text{(V. 15)}$$

которое устанавливает связь между средним (наиболее вероятным) числом пар 1 – 2 в растворе $\bar{X}_{12}$ и энергией взаимообмена ω_{12}. Нетрудно подметить, что левая часть выражения (V. 15) формально представляет собой запись закона действующих масс для квазихимической реакции вида (V. 13), откуда и проистекает название квазихимической формулы.

Из соотношения (V. 15) при $\omega_{12} = 0$, очевидно, $\bar{X}_{12} = N_1 N_2/(N_1 + N_2)$. В любом случае любое распределение молекул в растворе равновероятно, следовательно, молекулы распределены хаотически. При $\omega_{12} \neq 0$ имеется отклонение от хаотического распределения – "эффект упорядочения". Если $\omega_{12} < 0$, то $\bar{X}_{12} > N_1 N_2/(N_1 + N_2)$, если $\bar{\omega}_{12} > 0$, то $\bar{X}_{12} < N_1 N_2/(N_1 + N_2)$. Таким образом, параметр $\bar{\omega}_{12}$ характеризует структуру раствора.

Решая выражение (V. 15) относительно наиболее вероятного числа пар $\bar{X}_{12}$, можно записать

$$\bar{X}_{12} = \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)(1 + \beta)}, \qquad \text{(V. 16)}$$

где параметр β введен для удобства вычислений, и определяется, согласно работе [198], из уравнения

$$\beta = [1 + 4 x_1 x_2 (\eta^2 - 1)]^{1/2} , \qquad (V.17)$$

где

$$\eta = \exp(\omega_{12}/kT) . \qquad (V.18)$$

Соотношение (V. 16) лежит в основе вывода формул для расчета термодинамических свойств "строго" регулярного раствора в квазихимическом приближении.

Согласно этому приближению, коэффициенты активности компонентов в растворе можно рассчитать по уравнениям вида:

$$\gamma_1 = [\frac{\beta + 1 - 2 x_2}{(1 - x_2)(1 + \beta)}]^{0,5z}, \qquad (V.19)$$

$$\gamma_2 = [\frac{\beta - 1 + 2 x_2}{(1 + \beta) x_2}]^{0,5z}, \qquad (V.20)$$

а избыточные термодинамические свойства g^E, h^E и S^E соответственно с помощью выражений:

$$g^E \approx f^E = RT \frac{z}{2} [(1 - x_2) \ln \frac{\beta + 1 - 2x_2}{(1 - x_2)(\beta + 1)} +$$

$$+ x_2 \ln \frac{\beta - 1 + 2x_2}{x_2 (\beta + 1)}], \qquad (V.21)$$

$$h^E \approx u^E = z \omega_{12} \overline{X}_{12} = \frac{z W_{12}}{1 + \beta} x_2 (1 - x_2), \qquad (V.22)$$

$$S^E = \frac{h^E - g^E}{T} = \frac{z W_{12}}{T (1 + \beta)} X_2 (1 - X_2) -$$

$$- R \frac{z}{2} [(1 - x_2) \ln \frac{\beta + 1 - 2x_2}{(1 - x_2)(1 + \beta)} + x_2 \ln \frac{\beta - 1 + 2x_2}{x_2 (1 + \beta)}], \qquad (V.23)$$

где W – мольное значение энергии взаимообмена, определяемое выражением

$$W_{12} = (N_1 + N_2) \omega_{12} . \qquad (V.24)$$

При небольших значениях ω_{12} (нулевое приближение) предполагается, что числа пар разного рода в системе такие же, как в полностью беспорядочной смеси, т.е. соблюдается равенство

$$X_{12} = N_1 N_2 / (N_1 + N_2) . \qquad (V.25)$$

Тогда

$$S^E = 0, \qquad (V.26)$$

$$g^E = h^E = z W_{12} x_2 (1 - x_2) , \qquad (V.27)$$

$$RT \ln \gamma_1 = z W_{12} x_2^2 , \qquad (V.28)$$

$$RT \ln \gamma_2 = z W_{12} x_1^2 . \qquad (V.29)$$

Сопоставляя выражения для коэффициентов активности компонентов (V. 28) и (V. 29) с аналогичными соотношениями (V. 7) и (V. 8)

в теории регулярных растворов Скэтчарда – Гильдебранда, можно заключить, что они совершенно идентично учитывают зависимость γ_i компонентов от состава раствора.

Из формул теории строго регулярных растворов (V. 19) – (V. 23), (V. 26) – (V. 29) вытекает, что при положительных значениях энергии взаимообмена ($W_{12} > 0$) (образование пар 1 – 2 энергетически невыгодно) наблюдается эндотермический эффект смешения и тенденция систем к расслаиванию (положительные отклонения от идеального поведения раствора). При отрицательных значениях энергии взаимообмена ($W_{12} < 0$) тепловой эффект смешения экзотермичен и имеется склонность к упорядоченному распределению молекул в растворе (отклонения от идеального поведения отрицательные). Если энергия взаимообмена равна нулю ($W_{12} = 0$), то согласно уравнениям (V. 17) и (V. 18) параметры η и β становятся равными единице. С учетом этого на основании формул (V. 19), (V. 20), (V. 28), (V. 29) получаем

$$\gamma_1 = 1, \quad \gamma_2 = 1, \tag{V. 30}$$

т.е. раствор в данном случае идеальный.

Переход от уравнений первого приближения строго регулярных растворов к формулам нулевого приближения возможен не только при малых абсолютных значениях энергии взаимообмена, как это следует из самой теории, но и в других случаях, в частности, в области разбавленных растворов в системах, где наблюдается сильное упорядочение [201].

Этот результат полностью согласуется с упомянутым выше законом граничной регулярности в бинарных системах. Отметим только, что в рассматриваемом случае условные энергии взаимообмена, стоящие в формулах для расчета коэффициентов активности компонентов и теплоты смешения, будут отличаться по абсолютному значению. Оба приближения теории строго регулярных растворов дают симметричные относительно компонентов 1 и 2 зависимости избыточных термодинамических функций от состава и весьма близкие значения этих функций при температурах, заметно превышающих критическую температуру расслаивания. Таким образом, основной вывод, вытекающий из теории строго регулярных растворов, заключается в том, что отклонения от хаотического распределения молекул существенно не влияют на избыточные термодинамические функции раствора. Попытка оценить величину избыточной энтропии смешения при образовании раствора на основе квазихимического приближения не приводит к правильному описанию энтропийных изменений в реальных растворах, поскольку "эффект упорядочения" – не единственная причина ее возникновения.

Представленный выше формализм теории строго регулярных растворов не вполне совершенен также и по той причине, что он не учитывает зависимость энергии взаимообмена от температуры. Попытка устранить этот недостаток теории была предпринята Гуггенгеймом (см. работу [117]), который предложил рассматривать параметр $2\omega_{12}$ в уравнении квазихимической реакции как изменение энергии Гельмгольца (а не потенциальной энергии) в процессе замены пар. При таком под-

ходе в соответствующие уравнения теории строго регулярных растворов вводят дополнительный параметр $d\omega_{12}/dT$, учитывающий изменение энтропии при протекании квазихимической реакции (V. 13). В этом случае параметр ω_{12} утрачивает явный молекулярный смысл и становится полуфеноменологическим, посольку нет строгой теоретически обоснованной модели, учитывающей температурную зависимость ω_{12}.

Предпринимавшиеся до сих пор отдельные попытки создать такую модель [202, 203] приводят к заключению, что зависимость энергии взаимообмена от температуры должна быть экспоненциальной, что, вообще говоря, согласуется с экспериментальными данными [204, 205]. Однако в практике расчетов эту зависимость, как правило, принимают линейной, что никак не противоречит выводу об экспоненциальной связи энергии взаимообмена с температурой, поскольку в нешироком температурном интервале экспоненциальную кривую всегда можно аппроксимировать прямой линией. С учетом линейной зависимости W_{12} от T по уравнению

$$W_{12} = W_0 - W_{01}T \qquad (V.31)$$

формулы нулевого приближения типа (V. 26) и (V. 27) преобразуются, согласно [206], к виду:

$$h^E = z\,W_0 x_2 (1 - x_2), \qquad (V.32)$$

$$s^E = z\,W_{01} x_2 (1 - x_2), \qquad (V.33)$$

$$g^E = z(W_0 - W_{01}T)\,x_2 (1 - x_2). \qquad (V.34)$$

Для первого приближения квазихимической модели соответственно будем иметь:

$$h^E = z\,W_0 x_1 x_2 [1 - 2(W_0 - W_{01}T)/RT], \qquad (V.35)$$

$$g^E = z(W_0 - W_{01}T)\,x_1 x_2 \left\{1 - [(W_0 - W_{01}T)/RT]\,x_1 x_2\right\}, \qquad (V.36)$$

где W_0 и W_{01} – параметры, не зависящие от температуры.

При решении конкретных задач численные значения этих параметров обычно оценивают не теоретическим путем, привлекая тот или иной потенциал межмолекулярного взаимодействия, а на основе сопоставления экспериментальных зависимостей с рассчитанными по уравнениям теории строго регулярных растворов. Поэтому по своей сути параметр W_{12} и его составляющие на практике расчетов приобретают чисто эмпирический характер.

Вид зависимости γ_i от состава двухкомпонентного раствора типа (V. 28) и (V. 29) предсказывает и теория конформальных растворов, развита в работах Г. Лонге-Хиггинса [207], согласно которой коэффициенты активности компонентов определяют из выражений вида

$$RT \ln \gamma_i = E_s\, d_{12} (1 - x_i)^2, \qquad (V.37)$$

где

$$d_{12} = 2f_{12} - f_{11} - f_{22}, \qquad (V.38)$$

постоянные f_{ij} характеризуют отношения энергий взаимодействия между односортными и разносортными молекулами компонентов к энергии взаимодействия между молекулами стандартного вещества s (например, растворителя), E_s – параметр, зависящий от температуры, который представляет собой часть общей энергии стандартного вещества s, связанную с межмолекулярным взаимодействием. Физический смысл параметров E_s и $\partial E_s/\partial T$ по сравнению ω_{12} и $\partial \omega_{12}/\partial T$ более ясен для понимания. Кроме того, величины обоих параметров E_s и $\partial E_s/\partial T$ определяются независимо из опыта. Сравнительный анализ моделей конформального и строго регулярного растворов приведен в обзоре [208].

Отклонение реальных растворов от идеального поведения проявляется прежде всего в заметной асимметрии концентрационной зависимости термодинамических свойств. Эта асимметрия по-видимому, обусловлена тем, что энергия смешения при образовании раствора не полностью определяется заданием вероятного числа пар $\bar{X}_{12}$ разносортных атомов и соответствующих им энергий межчастичного взаимодействия u_{ij}, которые в реальных растворах не являются строго постоянными величинами, а зависят и от температуры, и от концентрации раствора.

Наиболее простые соотношения можно вывести в предположении, что энергия взаимообмена ω_{12} линейно меняется с составом. Несмотря на то что это предположение строго обосновать не удается, им широко пользуются, и в ряде случаев теоретические выводы согласуются с опытными данными.

Первый эмпирический шаг в направлении учета концентрационной зависимости энергии взаимообмена от состава был сделан в работе Харди [209], который ввел в научную литературу понятие субрегулярного раствора. По определению Харди, к классу субрегулярных растворов, более широкому, чем регулярных, относятся такие конденсированные растворы, в которых энергия взаимообмена линейно зависит от состава, но не зависит от температуры, а избыточная энтропия смешения равна нулю.

Записав равенство (V. 27) в виде

$$h^E = A x_1 x_2 \qquad (V.39)$$

с учетом линейной зависимости параметра A от концентрации раствора будем иметь:

$$A = A_1 x_1 + A_2 x_2 \qquad (V.40)$$

$$g^E \approx h^E = [A_1 (1 - x) + A_2 x] x (1 - x) =$$

$$= A_1 (1 - x)^2 x + A_2 (1 - x) x^2, \qquad (V.41)$$

где A_1 и A_2 – константы.

На основании формулы (V. 41) можно получить следующие выражения для коэффициентов активности компонентов бинарного субрегулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2[(2A_1 - A_2) + 2x_2(A_2 - A_1)], \quad (V.42)$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2[(2A_2 - A_1) + 2x_1(A_1 - A_2)]. \quad (V.43)$$

Как показывают расчеты, с помощью соотношений (V. 41) удается удовлетворительно описать изотермы термодинамических свойств ряда систем, например, силикатных расплавов, сульфидных и металлических растворов, характеризующихся не только асимметричными кривыми g^E и h^E, но и знакопеременными отклонениями от закона Рауля, а также фазовые диаграммы.

Предположение о линейной зависимости энергии взаимообмена от температуры и состава, согласно уравнению

$$W_{12} = (W_0 - W_{01}T) + (W_1 - W_{11}T)x_2, \quad (V.44)$$

позволяет следующим образом модифицировать выражения (V. 26) – (V. 29):

$$g^E = z x_2 (1 - x_2)[W_0 - W_{01}T + x_2(W_1 - W_{11}T)], \quad (V.45)$$

$$h^E = z x_2 (1 - x_2) W_0 + z x_2^2 (1 - x_2) W_1, \quad (V.46)$$

$$S^E = z x_2 (1 - x_2) W_{01} + z x_2^2 (1 - x_2) W_{11}, \quad (V.47)$$

$$RT \ln \gamma_1 = z x_2^2 (W_0 - W_1) - (W_{01} - W_{11}) T +$$

$$+ 2 z x_2^3 (W_1 - W_{11}T), \quad (V.48)$$

$$RT \ln \gamma_2 = z(1 - x_2)^2 [W_0 - W_{01}T + 2x_2(W_1 - W_{11}T)]. \quad (V.49)$$

Чтобы расширить пределы применимости моделей регулярного и субрегулярного растворов для расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств растворов, анализа экспериментально построенных диаграмм состояний и решения других аналогичных задач, предпринимают попытки их усовершенствования.

Более сложная, чем в модели субрегулярного раствора, зависимость h^E от концентрации вытекает, если учитывать не только парные, но и тройные взаимодействия частиц в растворе.

Результирующее уравнение для энтальпии смешения [210] в этом случае приобретает вид:

$$h^E = x_1 x_2 (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 - \alpha_3 x_1 x_2), \quad (V.50)$$

где α_1 и α_2 – параметры, определяемые структурными и объемными изменениями, а также учитывающие конфигурационный вклад в энтальпию смешения. "Эффект упорядочения" влияет на h^E главным образом через параметр $\alpha_3 > 0$.

Выражение (V. 50) по форме записи совпадает с уравнением четвертого порядка Маргулеса – Воля [211].

Анализ показывает, что при условии $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\alpha_3 = 0$ выражение (V. 50) переходит в уравнение для h^E регулярного раствора, при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ – для теплоты смешения субрегулярного раствора. Поскольку при коэффициенте α_3 в выражении (V. 50) стоит знак минус, то слагаемое $\alpha_3 x_1^2 x_2^2$ характеризует отрицательные отклонения от модели субрегулярного

раствора Харди. Как показали расчеты [210], соотношение (V. 50) хорошо аппроксимирует экспериментальные зависимости теплот смешения от состава для многих металлических систем.

Остановимся на уравнениях регулярного и субрегулярного раствора, распространенных на случай многокомпонентных смесей [212 – 215], которые часто используются в практике расчетов. Избыточная свободная энергия m-компонентной смеси и коэффициент активности k-того компонента могут быть представлены рядами вида:

для регулярного раствора [212]

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq 1 \\ k = j}}^{m} \sum_{j=1}^{m} W_{ij} \frac{n_k n_j}{n}, \qquad \text{(V. 51)}$$

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{m} W_{kj} x_j^2 + \sum_{\substack{s=1 \\ s<j}}^{m} \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq s,\ k \neq j}}^{m} x_s x_j \times$$

$$\times \ (W_{kj} + W_{ks} - W_{sj}); \qquad \text{(V. 52)}$$

для субрегулярного раствора [213]

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} \left\{ W_{ij} + (W_{ij} - W_{ji}) x_j \right\} x_i x_j, \qquad \text{(V. 53)}$$

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^{m} \left\{ (W_{ik} + W_{ki})/2 + (W_{ik} - W_{ki})(x_k - \right.$$

$$\left. - x_i)/2 \right\} x_i + \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} \left\{ W_{ij}/2 + (W_{ij} - W_{ji}) x_j \right\} x_i x_j. \qquad \text{(V. 54)}$$

Уравнения (V. 51) – (V. 53) содержат параметры, характеризующие только пары компонентов и не включают члены, учитывающие энергию взаимодействия трех и большего числа разноименных частиц.

В работе [215] предложена схема обобщения модели субрегулярного раствора, которая обеспечивает учет достаточно сложных взаимодействий в m-компонентной смеси.

2. Модель атермических растворов и ее модификации

В реальных растворах форма и размеры молекул компонентов могут заметно отличаться одни от других, что часто служит причиной отклонения свойств растворов от идеальных. Это учитывают в теории атермических растворов. С термодинамической точки зрения атермические растворы характеризуются тем, что в них вследствие близости энергетического взаимодействия между одинаковыми и разносортными молекулами теплота смешения равна нулю, и следовательно, избыточная энтропия смешения является единственной причиной отклонения от идеального поведения. Таким образом, в атермических растворах соблюдаются следующие взаимосвязи:

$$G^E = -T S^E, \qquad \text{(V. 55)}$$

$$H^E = 0, \tag{V. 56}$$

$$V^E = 0, \tag{V. 57}$$

$$(\partial \ln \gamma_i/\partial T)_{p,\,x} = 0, \quad (\partial \ln \gamma_i/\partial p)_{T,\,x} = 0. \tag{V. 58}$$

Для атермического раствора величина S^E положительна и может приобретать большие значения, что соответствует отрицательным отклонениям от идеального поведения ($G^E < 0$ и $\gamma_i < 1$). Молекулярная теория атермических растворов базируется на решеточных моделях, рассматривающих молекулу как r — мер, занимающий r мест в квазирешетке раствора. В этой теории формулы для избыточных термодинамических функций раствора получают на основе подсчета разницы в числе способов размещения r-мера в квазирешетке раствора по сравнению с чистой жидкостью (комбинаторный вклад).

Согласно рассмотрению раствора r-мера, предпринятому в работах П. Флори и М. Хаггинса (см. [117]), для атермического бинарного раствора имеем:

$$G^E = RT\,[x_1 \ln (\varphi_1/x_1) + x_2 \ln (\varphi_2/x_2)], \tag{V. 59}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \varphi_i/x_i + (1 - \varphi_i)(1 - r_i/r_j), \tag{V. 60}$$

где $r_{i(j)}$ — число мест квазирешетки, занятых молекулой i или j, $\varphi_{i(j)}$ — объемная доля $i(j)$-того компонента в бинарном растворе, определяемая из соотношения

$$\varphi_i = r_i x_i/(r_1 x_1 + r_2 x_2). \tag{V. 61}$$

Количественную оценку избыточных термодинамических свойств атермических растворов легко выполнить с помощью выражений (V. 59) — (V. 60), располагая лишь данными о мольных объемах чистых компонентов, поскольку соблюдается приближенное равенство

$$r_1/r_2 \approx v_1^o/v_2^o. \tag{V. 62}$$

В дальнейшем решеточный подход к описанию систем, образованных молекулами разной формы и размера, был развит в работе [196].

Реальные растворы по характеру отклонений термодинамических свойств от идеального поведения часто не вполне строго отвечают условиям (V. 54) — (V. 58). Поэтому делаются попытки усложнить модель атермического раствора, учитывая не только геометрический фактор, но и разницу в энергиях взаимодействия пар различного сорта.

Учет незначительного теплового эффекта смешения на основе нулевого приближения теории строго регулярных растворов (в предельном случае такой подход включает допущение $z \to \infty$ и соответствует по сути приближению Флори) вместо выражений (V. 59) и (V. 60) приводит к уравнениям:

$$G^E = RT\,[x_1 \ln (\varphi_1/x_1) + x_2 \ln (\varphi_2/x_2)] + \\ + (r_1 x_1 + r_2 x_2)\,\varphi_1 \varphi_2 W', \tag{V. 63}$$

$$\ln \gamma_i = \ln (\varphi_i/x_i) + (1 - \frac{v_i^o}{v_j^o}) \varphi_j + \varphi_j^2 \frac{r_i W'}{RT}, \qquad \text{(V. 64)}$$

$$W' = N \omega', \qquad \text{(V. 65)}$$

где ω' – энергия взаимообмена в расчете на весь сегмент ($\omega' = z \omega_{12}$). Формулы (V. 63) и (V. 64) были успешно использованы Н. Марчем и А. Бхатией [216] для расчета зависимости среднеквадратичной флуктуации концентрации от состава и кривых ликвидуса в системе Na – Cs, где отношение v_{Cs}^o/v_{Na}^o близко к 3.

Принципиальным недостатком теории регулярных, строго регулярных и атермических растворов является допущение о том, что изменение объема при смешении равно нулю, в результате чего влияние объемного фактора обычно считают пренебрежимо малым.

Вклад объемного эффекта смешения в термодинамические свойства регулярного раствора можно оценить по формуле Скэтчарда (см. работу [189]), которая связывает избыточный объем раствора с энергией смешения. Следствия, вытекающие из допущения $V^E \approx 0$, в рамках квазихимического метода расчета термодинамических функций рассматривались также И.Р. Кричевским (см. [117]). Согласно результатам этой работы, формулы для расчета коэффициентов активности компонентов с учетом объемного эффекта отличаются от соответствующих уравнений нулевого приближения теории строго регулярного раствора дополнительным слагаемым $(p - p_i)v$, где v – объем смеси.

В дальнейшем были предложены методы расчета термодинамических функций растворов, которые позволяют учесть влияние объемного эффекта при образовании раствора, исходя из представлений о межмолекулярных силах. И. Пригожин и др. обобщили теорию свободного объема простых жидкостей Леннарда-Джонса и Девоншайра (см. [117]) на случай растворов, выдвинув ячеечную модель раствора. Согласно этой модели, каждая молекула раствора движется в отведенной ей ячейке в некотором усредненном поле, создаваемом окружающими молекулами, которое так же, как и объем ячейки, зависит от состава раствора. В простейшем варианте ячеечной модели число ячеек совпадает с числом молекул раствора. В более совершенных моделях допускается наличие свободных ячеек (дырочные теории), а также присутствие в одной и той же ячейке более одной молекулы [217]. По сравнению с решеточными моделями ячеечные более гибкие и перспективные [173].

Новые корреляционные уравнения для аналитического представления термодинамических свойств растворов основаны на концепции, по которой состав раствора в окрестности молекулы определенного сорта [218 – 220], вместо средних объемных долей компонентов φ_i, выражается через локальные, микроскопические объемные доли. Такой подход, по мнению Вильсона [221], позволяет учитывать различия не только в геометрии молекул, но и в интенсивности межмолекулярного взаимодействия пар разного типа. Замена в уравнении Фло-

ри (V. 59) средних объемных долей компонентов φ_i на локальные объемные доли приводит к следующим выражениям [221] для бинарного раствора в терминах локальных составов:

$$G^E/RT = -x_1 \ln (x_1 + x_2 \Lambda_{12}) \quad x_2 \ln (x_2 + \Lambda_{21}), \tag{V. 66}$$

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{2} x_j \Lambda_{kj} \right) - \sum_{i=1}^{2} \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^{2} x_j \Lambda_{ij}} \quad (k = 1, 2), \tag{V. 67}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^o}{v_i^o} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) = \frac{v_j^o}{v_i^o} \exp (- c_{ij}/RT), \tag{V. 68}$$

где λ_{ij} — энергетический параметр уравнения, характеризующий взаимодействие молекулы i с молекулой j, $C_{ii} = 0$.

Основной недостаток уравнений Вильсона заключается в том, что они не позволяют удовлетворительно описывать избыточные свойства в системах с расслаиванием.

Уравнения *NRTL* (*Non Random Two Liquid Equation*), предложенные Реноном и Праузницем [222], сочетают в себе модель локального состава с двухжидкостной теорией Скотта (см. [173, 220]).

Для бинарного раствора уравнения *NRTL* имеют вид:

$$G^E/RT = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right], \tag{V. 69}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{2} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{2} x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^{2} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k} x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \right.$$

$$\left. - \frac{\sum_{l=1}^{2} x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^{2} G_{kj} x_k} \right) \quad (i = 1, 2), \tag{V. 70}$$

где

$$G_{ij} = \exp (- \alpha_{ij} \tau_{ij}), \tag{V. 71}$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT = C_{ij}/RT, \tag{V. 72}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}, \tag{V. 73}$$

$$\alpha_{ii} = C_{ii} = \tau_{ii} = 0, \tag{V. 74}$$

где C_{ij}, τ_{ij} — основные и приведенные характеристики уравнения, α_{ij} — параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения

молекул в растворе. В отличие от соотношений Вильсона, уравнения *NRTL* могут описывать системы с расслаиванием.

Абрамс и Праузниц, применив концепцию локальных концентраций к квазихимической теории Гуггенгейма, получили универсальные квазихимические уравнения (*UNIQUAC*) (см. [173, 220, 223]) вида:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E_{\text{комб}}}{RT} + \frac{G^E_{\text{ост}}}{RT} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} +$$

$$+ \frac{z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2}) - q_1 x_1 \ln (\theta_1 -$$

$$- \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) ; \qquad \text{(V. 75)}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i\,\text{комб}} + \ln \gamma_{i\,\text{ост}} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} +$$

$$+ \varphi_j (l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_j (\frac{\tau_{ij}}{\theta_i + \theta_i \tau_{ij}} -$$

$$- \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}}) \quad (i, j = 1, 2, i \neq j), \qquad \text{(V. 76)}$$

где комбинаторная часть G^E и γ_i обусловлена различием в размерах и форме молекул, а остаточная часть — разницей в энергиях межмолекулярных взаимодействий

$$\tau_{ij} = \exp [- (u_{ij} - u_{jj}/RT] = \exp (- C_{ij}/RT), \qquad \text{(V. 77)}$$

$$l_j = z/2 (r_j - g_j) - (r_j - 1), \qquad \text{(V. 78)}$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_{j=1} q_j x_j ,$$

где z — координационное число, равное 10, θ_i — поверхностная доля молекул i-того сорта, q_i и τ_i — вандерваальсовы поверхность и объем молекулы i в единицах стандартного сегмента, вычисленные по Бонди.

Несмотря на математическую громоздкость, уравнения модели *UNIQUAC* (V. 75), (V. 76) обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогичными соотношениями модели *NRTL* [224], поскольку содержат меньшее число (два) подгоняемых параметров, которые значительно слабее зависят от температуры и применимы для описания растворов, компоненты которых сильно различаются по размерам, (в том числе и полярных).

Представленные выше корреляционные уравнения не являются строгим результатом последовательной обработки какой-либо молекулярной модели раствора. Параметры этих уравнений A_{ij}, τ_{ij}, α_{ij} по существу эмпирические.

Для умеренно неидеальных смесей уравнения Вильсона, *NRTL* и *UNIQUAC* дают одинаково хорошие результаты. Для сильно неидеальных бинарных смесей полезно использовать более простое в математическом отношении уравнение Вильсона, содержащее два параметра, чем четырехпараметрическое соотношение *NRTL*.

Уравнения, включающие локальные составы и уравнения ячеечных моделей пока не нашли должного применения для описания избыточных термодинамических свойств фаз и кривых моновариантных равновесий в полупроводниковых и металлических системах.

В заключение укажем, что перечисленные выше решеточные модели растворов, разумеется, представляют собой далеко не полный перечень разнообразных моделей, используемых для описания термодинамических свойств фаз. Так, к жидким металлическим сплавам широко применяют решеточную модель "окруженного атома", развитую в работах Бонье с сотрудниками. Не приводя здесь детального описания этой модели, которое можно найти в работах [189, 225], скажем только, что на ее основе удается получить хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными термодинамическими свойствами во многих жидких металлических системах (например, в бинарных сплавах германия и алюминия с рядом металлов: Zn, Sn, Ag, In и др.) [225]; в тройной системе In – Bi – Hg [226], а также результатов расчета средних значений чисел атомов обоих сортов в ближайшем окружении от центрального атома в твердых и жидких растворах, например Cu – Au.

3. Представление термодинамических функций растворов в виде различных рядов по температуре и концентрации

Зависимость термодинамических свойств растворов или сплавов от состава и температуры теоретически не найдена, поэтому используемые формулы отражают эмпирически установленные корреляции. Чтобы с заданной степенью точности воспроизвести экспериментальные данные в системах с большими отклонениями от закона Рауля, обычно прибегают к способу описания зависимости термодинамических свойств фаз от параметров состояния в виде рядов.

Интерполяционные (аппроксимирующие) полиномы, описывающие зависимость G^E и, следовательно, γ_i от состава и температуры, не имеют физического обоснования. Они лишь обеспечивают формально-математическую корреляцию экспериментальных данных. Главный недостаток таких уравнений – неопределенность в выборе необходимого числа параметров. Выбираемые функции должны приводить к соблюдению закона Рауля и обеспечивать конечные значения энергии смешения ω в бесконечно разбавленных растворах [227]. Желательно также, чтобы сохранение первого слагаемого в уравнениях приводило к уравнениям для регулярного раствора [194]. Кроме того, так как многие термодинамические свойства должны удовлетворять соотношение Гиббса – Дюгема, то при выборе интерполяционных уравнений следует исходить из простоты дифференцирования и интегрирования. Для бинарных неидеальных растворов неэлектролитов на кривой зависимости активность – состав должна быть по крайней мере одна точка перегиба [228]. Условие существования точек перегиба накладывает дополнительные ограничения на возможный вид концентрационной зависимости активности и других термодинамических функций растворов наряду с уравнением Гиббса – Дюгема [228]. Перечисленным вы-

ше условиям, кроме требования граничной регулярности [194], удовлетворяют различные простые степенные ряды и ортогональные полиномы. Рассмотрим некоторые широко применяемые интерполяционные формулы.

Любое интегральное избыточное термодинамическое свойство y^E или парциальное избыточное термодинамическое свойство i-того компонента $\bar{y}_i^E$ в бинарной системе можно представить в виде простых степенных рядов по составу типа соотношений Маргулеса с целочисленными показателями степеней:

$$y^E = x_1 x_2 (q_0 + q_1 x_2 + q_2 x_2^3 + \ldots), \tag{V. 79}$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^2 (a_0 + a_1 x_2 + a_2 x_2^2 + \ldots), \tag{V. 80}$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 (b_0 + b_1 x_2 + b_2 x_2^2 + \ldots), \tag{V. 81}$$

где y может быть энергией Гиббса, энтальпией, энтропией и т.д., а коэффициенты связаны между собой формулами:

$$\begin{aligned} a_n &= (n + 1)(q_n - q_{n+1}), \quad b_n = (n + 1) q_n, \\ a_n &= b_n - b_{n+1}(n + 1)/(n + 2). \end{aligned} \tag{V. 82}$$

Замена в уравнениях (V. 79) – (V. 81) переменных x_2 на x_1 приводит к новому набору коэффициентов. В концентрационном диапазоне от $x = 0$ до $x = 1$ функции x, x^2, x^3, x^4 и т.д. в сильной мере неортогональны (например, для рядов, включающих члены шестого порядка, степень неортогональности P составляет 0,9931), в результате чего при увеличении степени ряда требуется пересчитывать все ранее найденные значения коэффициентов. В области малых значений x при больших n величина множителя x^n становится пренебрежимо малой. Поэтому коэффициент a_n должен приобрести очень большое значение, чтобы вклад слагаемого $a_n x^n$ стал заметным. В этой связи при $P = 0{,}99$ коэффициенты степенного ряда следует рассчитывать со значительно большей точностью, чем исходные данные причем в некоторых случаях при машинном расчете недостаточно даже двойной точности [229].

Приравнивая нулю в формулах (V. 79) – (V. 81) все параметры, кроме q_0, a_0 и b_0, получим уравнения вида (V. 7) и (V. 9), справедливые для регулярного раствора. Ограничиваясь рассмотрением только первых двух членов разложения, придем к модели субрегулярного раствора.

Пределы применимости двухпараметрических уравнений Маргулеса аналитического исследования в работе [230] на основе расчета коэффициентов активностей компонентов в 124 металлических системах в интервале составов от $x = 0$ до $x = 1$ при разных значениях T и p. Численные значения коэффициентов простых степенных рядов не несут в себе определенного физического смысла и по этой причине нецелесообразно сопоставлять свойства реальных систем, сравнивая величины соответствующих коэффициентов в различных рядах.

В расчетах для представления концентрационной зависимости термодинамических свойств чаще используют не простые степенные ряды,

а уравнения Редлиха – Кистера, где разложение ведут не по x, а по величине $(1 - 2x_2)$:

$$y^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^{k} q_j (1 - 2x_2)^{j-1}, \qquad \text{(V. 83)}$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^2 \sum_{j=1}^{k} q_j \left\{ (2j - 1 - 2jx_2)(1 - 2x_2)^{j-2} \right\}, \qquad \text{(V. 84)}$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 \sum_{j=1}^{k} q_j \left\{ (1 - 2jx_2)(1 - 2x_2)^{j-2} \right\}. \qquad \text{(V. 85)}$$

Для уравнения (V. 83) с семью параметрами наибольшее значение степени неортогональности равно 0,9669, что существенно меньше величины 0,9931 для простого степенного ряда. Качество решений, получаемых при описании экспериментальных данных уравнениями Маргулеса и Редлиха – Кистера в бинарных системах, как показывает практика расчетов на ЭВМ, заметно не отличается. Разложения типа Маргулеса и Редлиха – Кистера можно записать и для многокомпонентных растворов [220]. Помимо параметров, характеризующих пары молекул, соответствующие обобщенные соотношения для n-компонентных растворов содержат константы, учитывающие тройные и более сложные взаимодействия, оцениваемые по данным для сложной смеси. Последними константами при расчетах фазовых равновесий в многокомпонентных системах обычно пренебрегают [231]. Концентрационную зависимость термодинамических свойств раствора можно представить в виде полиномов Лежандра, которые являются строго ортогональными в интервале концентраций $0 \leqslant x \leqslant 1$ [227]. Общая рекуррентная формула для полинома Лежандра $P_n(x)$ дается выражением вида:

$$P_n(x) = \frac{(2n - 1)(2x - 1)}{n} P_{n-1}(x) - \frac{n - 1}{n} P_{n-2}(x), \qquad \text{(V. 86)}$$

где

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_1(x) &= 2x - 1, \\ P_2(x) &= 6x^2 - 6x + 1, \\ P_3(x) &= 20x^3 - 30x^2 + 12x - 1, \\ P_4(x) &= 70x^4 - 140x^3 + 90x^2 - 20x + 1, \\ P_5(x) &= 252x^5 - 630x^4 + 560x^3 - 210x^2 + 30x - 1 \text{ и т.д.} \end{aligned} \qquad \text{(V. 87)}$$

Графическое изображение пяти полиномов Лежандра показано на рис. 58, на котором видно, что в концентрационном диапазоне $0 \leqslant x \leqslant 1$ значения всех полиномов не превышают ± 1. В отличие от функций x, x^2, x^3, ..., которые приобретают максимальное значение при $x = 1$ и равны нулю при $x = 0$, полиномы Лежандра имеют экстремумы при различных значениях x. Кроме того, начиная с функции $P_3(x)$ каждый из последующих полиномов Лежандра имеет на один экстремум больше, чем предыдущий. Поэтому разница в согласовании эксперименталь-

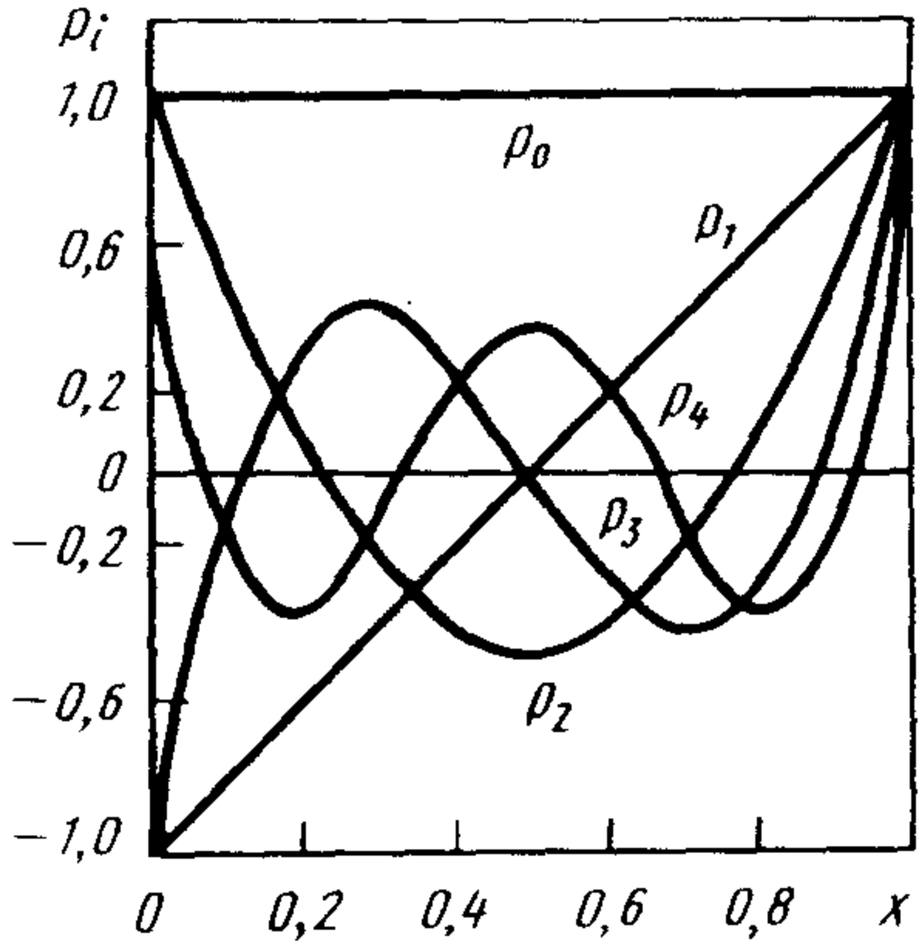


Рис. 58. Характер поведения первых пяти ортогональных полиномов Лежандра в интервале концентраций $0 \leqslant x \leqslant 1$

ных и теоретических кривых не увеличивается вблизи составов $x = 1$ или $x = 0$, как при использовании простых степенных рядов. Рис. 58 также наглядно показывает отсутствие взаимосвязи между коэффициентами полиномов Лежандра, так как каждая из функций $P_n(x)$ характеризуется различным видом функциональной зависимости. Общие выражения для избыточной энергии смешения Гиббса и коэффициентов активности компонентов бинарного раствора можно представить через ортогональные полиномы Лежандра следующим образом:

$$g^E = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{n'} q_n P_n(x_2), \qquad \text{(V. 88)}$$

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{n=0}^{n'} a_n P_n(x_2), \qquad \text{(V. 89)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{n=0}^{n'} b_n P_n(x_2), \qquad \text{(V. 90)}$$

где связь между коэффициентами q_n, a_n и b_n определяется соотношениями:

$$a_n = (n+1) q_n + (2n+1) \sum_{k=1}^{k=n'-n} q_{n+k} (-1)^k, \qquad \text{(V. 91)}$$

$$b_n = (n+1) q_n + (2n+1) \sum_{k=1}^{k=n'-n} q_{n+k}, \qquad \text{(V. 92)}$$

$$q_n = a_n/(n+1) + (2n+1) \sum_{k=1}^{k=n'-n} \frac{a_{n+k}}{(n+k)(n+k+1)}, \qquad \text{(V. 93)}$$

$$q_n = b_n/(n+1) + (2n+1) \sum_{k=1}^{k=n'-n} \frac{(-1)^k b_{n+k}}{(n+k)(n+k+1)}, \qquad \text{(V. 94)}$$

$$b_n = a_n + (2n+1) \sum_{k=1}^{k=n'-n} \frac{k(2n+k+1) a_{n+k}}{(n+k)(n+k+1)}. \qquad \text{(V. 95)}$$

Описание термодинамических свойств растворов с помощью ортогональных полиномов Лежандра представляется целесообразным в

системах с сильным химическим взаимодействием, характеризующихся сложным характером зависимостей термодинамических функций от параметров состояния, так как при этом обеспечивается желаемая точность согласования расчетных и экспериментальных зависимостей при несколько меньшем числе подгоночных параметров, чем в случае простых степенных рядов [227, 229].

Избыточные термодинамические свойства растворов можно также описать хорошо изученными полиномами Чебышева. Общая рекуррентная формула для полинома Чебышева T_n имеет вид:

$$T_n(x) = 2(2x - 1)\,T_{n-1}(x) - T_{n-2}(x), \qquad \text{(V. 96)}$$

где первые три полинома Чебышева, преобразованные для интервала $0 \leqslant x \leqslant 1$, определяются соотношениями:

$$T_0(x) = 1, \quad T_1(x) = 2x - 1, \quad T_2(x) = 8x^2 - 8x + 1. \qquad \text{(V. 97)}$$

В рассматриваемом случае:

$$y^E = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{n'} q_n\,T_n(x), \qquad \text{(V. 98)}$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^2 \sum_{n=0}^{n'} a_n\,T_n(x), \qquad \text{(V. 99)}$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 \sum_{n=0}^{n'} b_n\,T_n(x), \qquad \text{(V. 100)}$$

Коэффициенты в соотношениях (V. 98) – (V. 99) связаны между собой следующим образом:

$$a_n = (n+1)\,q_n + \sum_{k=1}^{k=n'-n} (-1)^k (2n + 2\delta_k)\,q_{n+k}$$

$$(\delta = 1/2, \text{ если } n = 0;\ \delta = 1, \text{ если } n > 0), \qquad \text{(V. 101)}$$

$$b_n = (n+1)\,q_n + \sum_{k=1}^{k=n'-n} (-1)^k (2n + 2\delta_k)\,q_{n+k}. \qquad \text{(V. 102)}$$

Умножая полиномы Чебышева на множитель $(4x - 4x^2)^{-1/4}$, можно привести их к строго ортогональному виду для интервала $0 \leqslant x \leqslant 1$, но эта процедура приводит к большим математическим сложностям и не дает никаких преимуществ по сравнению с использованием полиномов Лежандра.

Отметим, что полиномы Лагерра и Эрмита ортогональны в диапазоне составов $0 \leqslant x \leqslant \infty$ и $-\infty \leqslant x \leqslant \infty$ соответственно и поэтому не находят применения для аппроксимации термодинамических функций бинарных систем.

В некоторых случаях прибегают к аппроксимации в виде концентрационного ряда не параметра межмолекулярного взаимодействия ω, как делалось выше, а самих термодинамических функций. Такая аппроксимация также согласуется с квадратичной зависимостью Деркена для разбавленных растворов и вполне правомерна.

Для описания избыточных интегральных функций растворов можно использовать и тригонометрические ряды, например ряд Фурье, ко-

торый ортогонален в концентрационном интервале $0 \leqslant x \leqslant 1$. С помощью тригонометрического ряда Фурье для косинуса избыточные термодинамические свойства раствора можно представить в виде выражений [227]

$$y^E = x_1[c - a_0 x_2 - \sum_{n=1}^{n'} a_n \sin(n\pi x)/n\pi], \qquad \text{(V. 103)}$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^2[a_0 + \sum_{n=1}^{n'} a_n \cos(\pi n x_2)], \qquad \text{(V. 104)}$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 \left\{ a_0 + \frac{1}{x_1^2}[C - a_0 - \sum_{n=1}^{n'} a_n \times \right.$$

$$\left. \times [\sin(n\pi x_2)/n\pi + x_1 x_2 \cos n\pi x_2]] \right\}, \qquad \text{(V. 105)}$$

где C – постоянная интегрирования.

Основной недостаток аппроксимации термодинамических свойств тригонометрическими функциями состоит в том, что при этом в области больших разбавлений аппроксимационные уравнения не удовлетворяют законам бесконечно разбавленных растворов [227].

Кроме того, результаты расчетов показывают, что в простых системах для достижения одной и той же точности согласования с экспериментальными данными аппроксимация термодинамических свойств тригонометрическими рядами требует учета большего числа членов по сравнению с простыми степенными рядами или полиномами Лежандра. Из рассмотренных интерполяционных формул предпочтение следует отдать алгебраическим полиномам. Этот вывод следует и из квазихимической теории, которая приводит к зависимости избыточных термодинамических свойств раствора от состава в виде алгебраических, а не тригонометрических и трансцендентных уравнений. Что же касается преимуществ того или иного алгебраического ряда (простого или ортогонального), то рассмотренные выше разложения следует признать лишь разными формами одной и той же математической связи между функцией $[RT \ln \gamma_i/(1 - x_i)^2]$ и составом, поскольку нетрудно убедиться, что они приводятся к общему виду:

$$RT \ln \gamma_i = (1 - x_i)^2 \sum_{m=0}^{S} \beta_m x_j^m, \qquad \text{(V. 106)}$$

причем константы β_m можно выразить через параметры любого из исходных алгебраических уравнений. Различия между простыми и ортогональными рядами проявляются лишь при расчетах подбираемых параметров на ЭВМ.

Описанные выше интерполяционные уравнения учитывают, кроме концентрационного, также и температурный фактор для чего левую часть уравнений для коэффициентов активности компонентов записывают в виде выражения $RT \ln \gamma_i$, а не в виде $\ln \gamma_i$. При этом правая часть указанных уравнений зависит только от состава сплава.

При анализе данных по фазовым равновесиям наиболее часто используют вариант линейной температурной аппроксимации парамет-

ра ω. Модель линейно-температурной аппроксимации параметра по существу сводится к предположению, что в выражении

$$g^E = h^E - T S^E \qquad \text{(V. 107)}$$

избыточные термодинамические величины h^E и s^E зависят только от состава и не являются функциями температуры. Такое допущение, действительно, выполняется для сплавов, подчиняющихся правилу Неймана – Коппа [232].

В самом деле, если положить

$$c_p = \sum_i x_i c^{\circ}_{p,\,i}, \quad c^E_p = 0, \qquad \text{(V. 108)}$$

где c_p и c^E_p – теплоемкость и избыточная теплоемкость сплава соответственно, $c^{\circ}_{p,\,i}$ – теплоемкость чистого i-того компонента при постоянном давлении. Отсюда на основании соотношений

$$c^E = \partial h^E / \partial T = T(\partial S^E / \partial T) = 0 \qquad \text{(V. 109)}$$

приходим к выводу, что H^E и S^E не зависят от температуры. В этом приближении рассмотренные выше полиномы по форме записи остаются такими же, но допускается, что каждый из входящих в них параметров линейно связан с температурой.

В соответствии с изложенным, выражения для коэффициентов активности компонентов бинарного раствора можно представить следующим образом:

через простой степенной ряд:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2[q_0 - q_1 - (q_{0\,1} - q_{1\,1})T] + x_2^3[2(q_1 - q_{1\,1} T) + (q_2 - q_{2\,1} T)(3x_2 - 2) + \ldots], \qquad \text{(V. 110)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2[q_0 - q_{0\,1} T + 2(q_1 - q_{1\,1} T)x_2 + 3(q_2 - q_{2\,1} T)x_2^2 + \ldots], \qquad \text{(V. 111)}$$

через полиномы Редлиха – Кистера:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2[q_0 - q_{0\,1} T + (q_1 - q_{1\,1} T)(3 - 4x_2) + (q_2 - q_{2\,1} T)(5 - 6x_2)(1 - 2x_2) + \ldots], \qquad \text{(V. 112)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2[q_0 - q_{0\,1} T + (q - q_{1\,1} T)(1 - 4x_2) + (q_2 - q_{2\,1} T)(1 - 6x_2)(1 - 2x_2) + \ldots], \qquad \text{(V. 113)}$$

через полиномы Лежандра:

$$RT \ln \gamma_2 = x_2^2[q_0 - q_{0\,1} T + (q_1 - q_{1\,1} T)(4x_2 - 3) + (q_2 - q_{2\,1} T)(18x_2^2 - 24x_2 + 7) + \ldots], \qquad \text{(V. 114)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2[q_0 - q_{0\,1} T + (q_1 - q_{1\,1} T)(4x_2 - 1) + (q_2 - q_{2\,1} T)(18x_2^2 - 12x_2 + 1) + \ldots], \qquad \text{(V. 115)}$$

через тригонометрические ряды Фурье для синусов:

$$RT \ln \gamma_1 = \sum_k q_k[\sin(k\pi x_2) - k\pi x_2 \cos(k\pi x_2)] -$$

$$- T \sum_k q'_k [\sin k\pi x_2) - k\pi x_2 \cos (k\pi x_2)], \qquad \text{(V. 116)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = \sum_k q_k [\sin (k\pi x_2) + k\pi x_1 \cos (k\pi x_2)] -$$

$$- T \sum_k q'_k [\sin (k\pi x_2) + k\pi x_1 \cos (k\pi x_2)]. \qquad \text{(V. 117)}$$

Представив концентрационную зависимость избыточных парциальных мольных величин h_i^E и S_i^E через гиперболические функции, аналогичные соотношения для коэффициентов активности компонентов можно записать следующим образом:

$$RT \ln \gamma_1 = a x_2^2 \{1 + \text{sh}\, C(x_2 - x_0) - C(1 -$$
$$- x_2) \text{ch}\, C(x_2 - x_0)\} - T b x_2^2 \{1 + \text{sh}\, D(x_2 - x_0) -$$
$$- D(1 - x_2) \text{ch}\, D(x_2 - x_0)\}; \qquad \text{(V. 118)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = a(1 - x_2)^2 \{1 + \text{sh}\, C(x_2 - x_0) +$$
$$+ C x_2 \text{ch}\, C(x_2 - x_0)\} - T b (1 - x_2)^2 \{1 +$$
$$+ \text{sh}\, D(x_2 - x_0) + D x_2 \text{ch}\, D(x_2 - x_0)\}, \qquad \text{(V. 119)}$$

где a, b, C и D — параметры, не зависящие от температуры и состава, $x_2 = x_0$ — координата точки, относительно которой ведется рассмотрение и которая может иметь любое значение от 0 до 1. Эти формулы предложены Р. Бребриком [232], использованы в работе [234] для описания фазовых равновесий $S \rightleftharpoons L$ и $S \rightleftharpoons L \rightleftharpoons V$ в системе In — As в сравнении с другими подходами (квазихимическим и методом Крупковского). Модель Крупковского применяли для анализа фазовых равновесий и в других работах [235 — 239]. В ней допускается, что функция коэффициента активности компонента представляет собой произведение двух функций

$$\ln \gamma_i = \omega'(T) \varphi(x), \qquad \text{(V. 120)}$$

где $\omega'(T)$ — приведенная энергия взаимообмена, равная ω/kT, которая зависит только от температуры по уравнению $\omega'(T) = a/T^2$, a и T — константы, характеризующие данный раствор, $\varphi(x)$ — функция только состава сплава.

Концентрационная асимметрия избыточной энергии смешения учитывается не зависящим от температуры коэффициентом асимметрии k по уравнению

$$g^E = \frac{Ra}{(k-1)T^{r-1}} x_2 (1 - x_2)^{k-1} \qquad \text{(V. 121)}$$

или

$$g^E = \frac{Ra}{(k-1)T^{r-1}} x_1 (1 - x_1)^{k-1} \ldots \qquad \text{(V. 122)}$$

Соответственно коэффициенты активности компонентов рассчитывают по формулам:

$$\ln \gamma_1 = \omega'(T) \left\{(1 - x_2)^k - [k/(k - 1)](1 - \right.$$
$$\left. - x_2)^{k-1} + 1/(k - 1)]\right\}, \quad \text{(V. 123)}$$
$$\ln \gamma_2 = \omega'(T)\,(1 - x_2)^k \quad \text{(V. 124)}$$

или

$$\ln \gamma_1 = \omega'(T)(1 - x_1)^k, \quad \text{(V. 125)}$$
$$\ln \gamma_2 = \omega'(T) \left\{ (1 - x_1)^k - [k/(k - 1)](1 - \right.$$
$$\left. - x_1)^{k-1} + 1/(k - 1)\right\}, \quad \text{(V. 126)}$$

где выбор той или иной системы уравнений зависит от характера симметрии, свойственной данной системе. В случае положительных отклонений от закона Рауля соотношение (V. 124) применимо к компоненту с меньшим атомным радиусом.

Соотношения (V. 123) – (V. 126) удовлетворяют уравнению Гиббса – Дюгема. Из экспериментальных данных получено, что для положительных отклонений от закона Рауля показатель k, как правило, находится в области значений от 1 до 2, однако указывается [240], что при отрицательных отклонениях от идеального поведения $k > 2$. Подробный анализ функций $\varphi_1(x) = x_2^k$ и $\varphi_2(x) = x_2^k - [k/(k - 1)]x_2^{k-1} + 1/(k - 1)$ для значений $0{,}1 \leqslant k \leqslant 3$ дан в работе [241]. Установлено также, что коэффициент асимметрии тем ближе к 1, чем больше асимметрия таких термодинамических свойств, как энтальпия смешения или избыточная энергия смешения Гиббса. Параметры $\omega'(T)$ и k находят из экспериментальных данных.

Легко убедиться, что при $k = 2$ формулы Крупковского переходят в симметричные соотношения регулярных растворов.

Температурная зависимость $\omega'(T)$ по аналогии с уравнениями для давления насыщенного пара [242, 243] учитывается соотношениями вида:

$$\omega'(T) = A/T, \quad \text{(V. 127)}$$
$$\omega'(T) = A + B/T, \quad \text{(V. 128)}$$
$$\omega'(T) = A + B/T + C/T^2, \quad \text{(V. 129)}$$
$$\omega'(T) = A + B/T + C \lg T, \quad \text{(V. 130)}$$

где A, B, C – константы.

Однако они не отражают различного характера температурной зависимости ω для сплавов разного состава [244]. Таким образом, уравнения Крупковского также не универсальные. Как отметил Б.В. Колосов [244], этот недостаток уравнений Крупковского можно устранить, введя температурную зависимость функции ω по формуле

$$\omega(T, x_i) = A/[B + (T - c)(1 - x_i)], \quad \text{(V. 131)}$$

согласно которой температурный фактор тем больше влияет на коэффициент активности компонента, чем меньше его концентрация в сплаве, что согласуется с изменением γ_i в реальных растворах и позволяет,

как показала практика расчетов, повысить точность описания экспериментальных данных.

Как известно, правило Неймана – Коппа является весьма грубым приближением для оценки теплоемкости сплавов, поскольку в общем случае $c_p^E \neq 0$ и термодинамические функции h^E и S^E зависят от температуры. Поэтому в ряде работ ([245, 246], см. также [117]) были предприняты попытки отразить в виде полинома не только концентрационную, но и температурную зависимость термодинамических свойств c_p^E, H^E и S^E.

Используя в качестве опорного уравнения функции $(\partial^2 G/\partial x^2)_{p,\,T}$ типа степенного ряда от двух переменных температуры и концентрации

$$(\partial^2 G^M/\partial x_2^2)_{T,\,p} = \sum_{m=0}^{M} \sum_{n=0}^{N} \beta_{mn} (T - T_0)^m (x - x_0)^n, \qquad \text{(V. 132)}$$

согласно [245], будем иметь следующие выражения для термодинамических свойств раствора:

$$g^E = \sum_{m=0}^{M} \sum_{n=0}^{N} \beta_{mn} (T - T_0)^m \left\{ (-1)^n (1 - x_2) \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q (1 - x_0)^q \cdot [(1 - x_2)^{n-q} - 1]/(n - q) + x_2 \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q x_0^q (x_2^{n-q} - 1)/(n - q) \right\}; \qquad \text{(V. 133)}$$

$$S^E = \sum_{m=1}^{M} \sum_{n=1}^{N} \beta_{mn} (T - T_0)_m^{m-1} \left\{ (-1)^n (1 - x_2) \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q (1 - x_0)^q \cdot [(1 - x_2)^{n-q} - 1]/(n - q) + x_2 \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q x_0^q (x_2^{n-q} - 1)/(n - q) \right\}; \qquad \text{(V. 134)}$$

$$h^E = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=1}^{N} [\beta_{mn} + (m + 1)\beta_{m+1,\,n} T](T - T_0)^m \left\{ (-1)^n (1 - x_2)(x_2^{n-q} - 1)/(n - q) + \sum_{n=1}^{N} \beta_{mn} (T - T_0)^m [(-1)^n (1 - x_2) \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q (1 - x_0)^q [(1 - x_2)^{n-q} - 1]/(n - q) + x_2 \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q x_0^q (x_2^{n-q} - 1)/(n - q)] \right\}; \qquad \text{(V. 135)}$$

$$RT \ln \gamma_1 = \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn} (-1)^n (T - T_0)^m \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q C_n^q \times (1 - x_0)^q \cdot [(1 - x_2)^{n-q} - 1]/(n - q) \right\}; \qquad \text{(V. 136)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn} (T - T_0)^m [\sum_{q=0}^{n-1} C_n^q (-1)^q x_0^q \times$$

$$\times (x_2^{n-q} - 1)/(n - q)], \qquad \text{(V. 137)}$$

где x_0, T_0 – координаты точки, вокруг которой ведут разложение, β_{mn} – коэффициент разложения.

В рассматриваемом подходе температурная зависимость коэффициентов, входящих в выражение для функции $g^E(T, x_2)$, которые условно можно обозначить через $g_n(T)$, аппроксимируются простым степенным рядом типа

$$g_n(T) = \sum_{m=0}^{m} g_{nm} T^m. \qquad \text{(V. 138)}$$

Используя взаимосвязи вида

$$S_n = -\partial g_n/\partial T, \quad h_n = g_n - T \partial g_n/\partial T, \quad C_n = \partial h_n/\partial T, \qquad \text{(V. 139)}$$

где S_n, h_n, C_n – коэффициенты в уравнениях, характеризующих температурно-концентрационную зависимость соответственно избыточной энтропии, энтальпии и теплоемкости раствора, легко перейти к выражению

$$C_n = \sum_{m=1}^{M} m(1 - m) g_{nm} T^{m-1}, \qquad \text{(V. 140)}$$

которое не вполне строго соответствует нашим физическим представлениям о температурной зависимости теплоемкости фазы в широком диапазоне температур.

Несколько другой характер температурной зависимости избыточных свойств раствора, согласно [247], вытекает из разложения функции $G^E(x, T)$ в ряд Тейлора от температуры в окрестности какой-либо точки, принятой за стандартную. С точностью до членов второго порядка можем записать:

$$G^E(T, x) = G^E(T_0, x) + [\frac{\partial G^E(T, x)}{\partial T}]_{p, x}^0 (T - T_0) +$$

$$+ \frac{1}{2} [\frac{\partial^2 G^E(T, x)}{\partial T^2}]_{p, x}^0 (T - T_0)^2. \qquad \text{(V. 141)}$$

С учетом соотношения (V. 107) и равенств

$$[\frac{\partial G^E(T, x)}{\partial T}]_{p, x} = -S^E(T, x) \qquad \text{(V. 142)}$$

и

$$[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}]_{p, x} = -\frac{c_p^E(T, x)}{T} \qquad \text{(V. 143)}$$

на основании (V. 138) найдем

$$G^E(T, x) = H^E(T_0, x) - T S^E(T_0, x) + \frac{c_p^E(T_0, x)}{2} [T -$$

$$- T_0 - T(\ln \frac{T}{T_0} - 1)]. \qquad \text{(V. 144)}$$

Принимая во внимание приближенное соотношение $\ln(T/T_0) \approx T/T_0 - 1$, получим

$$G^E(T, x) = H^E(T_0, x) - T S^E(T_0, x) + \frac{1/2\, c_p^E(T_0, x)}{2}(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0}). \quad \text{(V. 145)}$$

Представив функцию G^E/x_1x_2 с помощью полиномов Редлиха – Кистера в виде уравнения

$$G^E/x_1x_2 = \sum_{j=1}^{k} g_j(T)(1 - 2x_2)^{j-1}, \quad \text{(V. 146)}$$

по аналогии с выражением (V. 145) параметр $G_j(T)$ в формуле (V. 146) можно записать в виде:

$$G_j(T) = h_j - T S_j + C_j(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0}), \quad \text{(V. 147)}$$

где H_j, S_j, C_j – неизвестные коэффициенты, T_0 – стандартная температура.

Вид функциональной зависимости параметров от температуры, входящих в выражения избыточных свойств h^E и S^E можно установить несколько иначе, используя эмпирическое соотношение для избыточной теплоемкости раствора [246] вида:

$$c_p^E = x_1x_2 \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} C_{nm} T^m (1 - 2x_2)^n. \quad \text{(V. 148)}$$

Записав выражения для функций h^E и S^E раствора с помощью полиномов Редлиха – Кистера в виде

$$h^E(T, x) = x_1x_2 \sum_{n=0}^{N} h_n(T)(1 - 2x_2)^n, \quad \text{(V. 149)}$$

$$S^E(T, x) = x_1x_2 \sum_{n=0}^{N} s_n(T)(1 - 2x_2)^n. \quad \text{(V. 150)}$$

и принимая во внимание выражения

$$H^E(T, x) = H^E(T_0, x) + \int_{T_0}^{T} c_p^E(T, x)\, \mathrm{d}T, \quad \text{(V. 151)}$$

$$S^E(T, x) = S^E(T_0, x) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p^E(T, x)}{T}\, \mathrm{d}T \quad \text{(V. 152)}$$

на основании соотношений (V. 148) – (V. 150) будем иметь:

$$H^E(T, x) = x_2(1 - x_2)\left\{ \sum_{n=0}^{N} [h_n(T_0) + \sum_{m=0}^{M} \frac{c_{nm}}{m+1}(T^{m+1} - T_0^{m+1})](1 - 2x_2)^n \right\}; \quad \text{(V. 153)}$$

$$S^E(T, x) = x_2(1 - x_2)\left\{ \sum_{n=0}^{N} s_n(T_0) + c_{n0} \ln \frac{T}{T_0} + \right.$$

$$\left. + \sum_{m=1}^{n} \frac{C_{nm}}{m}(T^m - T_0^m)](1 - 2x_2)^n \right\}; \quad \text{(V. 154)}$$

$$G^E(T, x) = x_2(1 - x_2)\left\{\sum_{n=0}^{N} [g_n(T_1 T_0) + c_n(T_1 T_0)](1 - 2x_2)^n\right\}, \quad \text{(V. 155)}$$

где

$$c_n(T, x) = c_{n0}[T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}] + \sum_{m=1}^{M} c_{nm}\left(\frac{T_0^m}{m} - \frac{T^{m+1}}{m(m+1)} - \frac{T_0^{m+1}}{m+1}\right), \quad \text{(V. 156)}$$

$$g_n(T, T_0) = h_n(T_0) - T S_n(T_0), \quad \text{(V. 157)}$$

$$RT\ln\gamma_1 = x_2^2\left\{(g_0 + c_0) + \sum_{n=1}^{N}(g_n + c_n)(1 - 2x_2)^{n-1}[1 - 2(x_2 + n x_2 - n)]\right\}, \quad \text{(V. 158)}$$

$$RT\ln\gamma_2 = x_1^2(g_0 + c_0) + \sum_{n=1}^{N}(g_n + c_n)(1 - 2x_2)^{n-1}[1 - 2x_2(n+1)], \quad \text{(V. 159)}$$

где T_0 – экспериментальная температура, для которой информация об h^E и S^E имеется.

В общем случае для описания температурной зависимости параметров в интерполяционном уравнении вида

$$G^E/x_1x_2 = \sum_{n=0}^{N} g_n(T) P_n(x), \quad \text{(V. 160)}$$

где $P_n(x)$ – функция концентрации, годится модель [248]

$$g_n(T) = g_{n0} + g_{n1} T + g_{n2} T^2 + g_{n3} T^{-1} + g_{n4} T\ln T, \quad \text{(V. 161)}$$

которая имеет некоторые преимущества перед простой полиномиальной аппроксимацией типа (V. 139) и вытекает из представлений избыточной теплоемкости фазы в виде ряда:

$$c_p^E = x_1x_2 \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)(-2 g_{n2} T - 2 g_{n3} T^{-2} - g_{n4} - \ldots) \equiv$$

$$\equiv x_1x_2 \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)(c_{n0} + c_{n1} T + c_{n2} T^{-2} + c_{n3} T^3 + \ldots). \quad \text{(V. 162)}$$

Ряд (V. 162) соответствует начальной температуре разложения, близкой к абсолютному нулю.

Описанный выше, наиболее распространенный методический прием получения интерполяционных уравнений для функции $RT\ln\gamma_i$, заключается в том, что вначале задают определенное выражение для избыточной энергии Гиббса бинарного раствора или функций h^E и s^E, а затем используют общеизвестные термодинамические взаимосвязи вида (IV. 133). Такая схема получения уравнений для описания a_i, сог-

ласно работе [79], не предусматривает автоматическое соблюдение ограничения

$$\ln \gamma_i \leqslant -\ln x_i \quad (i = 1, 2), \qquad \text{(V. 163)}$$

которое вытекает из условия устойчивости раствора $\gamma_i x_i \leqslant 1$ [249], справедливого во всем интервале $0 \leqslant x \leqslant 1$. Из этого следует, что аппроксимирующие ряды, являясь неограниченными по модулю функциями, априори могут приводить к получению недостаточно корректных зависимостей, когда в отдельных точках значения a_i будут больше единицы, что подтверждается практикой расчетов. Чтобы избежать выход прогнозируемой величины активности компонента за пределы области допустимых значений a_i в работе [79] предлагается прием построения интерполяционных уравнений, описывающих концентрационную зависимость термодинамических свойств фаз, когда более простая, но теоретически обоснованная модель раствора низкого уровня трансформируется в частный случай модели раствора более высокого уровня. Сущность данного подхода заключается в том, что за основу модели активности i-того компонента реального раствора берут выражение для a_i, записанное в терминах модели идеального раствора, куда затем вводят эмпирические подгоночные коэффициенты, зависящие, в свою очередь, от параметров состояния системы. Следовательно, полученная таким образом модель для описания концентрационной зависимости a_i в реальной системе представляет как бы обобщение модели идеального раствора и лишена недостатка, когда возможно появление значений $a_i > 1$ на отрезке $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Как было показано выше, обрывая интерполяционные формулы на начальных членах ряда, можно получить выражения для термодинамических свойств фаз, которые соответствуют известным моделям раствора. Следовательно, между интерполяционными формулами и теоретическими уравнениями термодинамических свойств раствора имеется прямая связь, и можно предполагать, что члены более высоких порядков вызваны отклонениями от теоретических представлений. Достоинство аппроксимирующих полиномов, несомненно, состоит в том, что при достаточно большом числе оцениваемых параметров они позволяют с любой заданной точностью воспроизвести термодинамические свойства и линии моновариантных равновесий сосуществующих фаз.

4. Модели ассоциированных растворов

При изучении систем, в которых наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями проявляются специфические направленные взаимодействия, приводящие к сильным отклонениям от идеальности, широкое распространение получили теории ассоциативных равновесий [4, 68, 200, 250 – 254]. В этих теориях раствор рассматривают как смесь мономеров и ассоциированных комплексов разного рода (для краткости ниже используем термин "ассоциат").

Согласно определению, приведенному в работе [255], ассоциат – это относительно устойчивая конфигурация группы молекул (атомов),

время жизни которой на порядок больше периода молекулярных (атомных) колебаний. Такое определение ассоциата позволяет трактовать его как определенный молекулярный комплекс в растворе, который можно описать соответствующей функцией распределения.

Для большинства ассоциатов, образуемых за счет водородных связей, время жизни колеблется в пределах $10^{-11} - 10^{-5}$ с, при этом нижний предел времени соответствует обычно небольшим по размерам ассоциатам приблизительно сферической формы (типа H_2O), а верхний – циклическим ассоциатам (типа карбоновых кислот). По данным работ [256, 257], в которых исследовалась скорость ядерной квадрупольной релаксации в жидких металлических бинарных сплавах, оценка времени жизни предполагаемых в них ассоциатов составила величину $1{,}2 \cdot 10^{-11} \div 2{,}4 \cdot 10^{-11}$ с. В тех случаях, когда время жизни ассоциата отвечает нижнему пределу, правильнее вместо термина ассоциат пользоваться представлениями о разорванных и вновь образовавшихся связях [255]. То же самое относится и к твердым растворам.

В ассоциированном растворе силы взаимодействия между мономерами и ассоциатами являются чисто ван-дер-ваальсовыми. Энергия этих взаимодействий значительно меньше энергии образования самих ассоциатов. Таким образом, в ассоциированном растворе основную часть отклонений от идеального поведения объясняют взаимодействиями, приводящими к образованию ассоциатов, и тем самым формально сильные взаимодействия исключают из рассмотрения. Энергетические и энтропийные характеристики ассоциатов учитывают через константы реакций их образования, а различия в размерах и в интенсивности межмолекулярных сил притяжения – с помощью коэффициентов активности молекулярных форм. При этом пользуются главным образом формулами для решеточных моделей, обобщенными на многокомпонентные растворы [173, 214, 258 – 260]. В соответствии с применяемой моделью ассоциированная смесь называется идеальной, регулярной, атермической и т.п.

Теория идеальных ассоциированных растворов, как известно, представляет собой первое наиболее грубое приближение к описанию свойств неидеальных растворов через термодинамические характеристики ассоциативных равновесий. По определению, идеальный ассоциированный раствор – это смесь мономеров и ассоциатов, по характеру поведения идеальная при всех концентрациях, в которой пренебрежимо малы различия в энергиях ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частицами разного сорта и различия в размерах этих частиц. Термодинамически нельзя априори оценить значения предельных концентраций компонентов системы, допускающих применимость указанного приближения. Статистическое рассмотрение на базе метода Гиббса, предпринятое в работе [254], позволяет только заключить, что модель идеального ассоциированного раствора пригодна для описания разбавленных растворов. Обоснованным критерием применимости идеального ассоциированного раствора к реальным системам может служить постоянство

констант химических равновесий при изменении состава раствора, если число констант, необходимое для адекватного описания эксперимента, не превышает разумных пределов.

Описание ассоциированных растворов с заданным составом ассоциатов прежде всего связано с определением содержания различных молекулярных форм. Формулы, необходимые для расчета равновесного состава ассоциированного раствора, можно записать в явном виде через константы химических реакций только для идеальных ассоциированных растворов, и то для относительно простых типов равновесий. Удобной представляется матричная форма записи расчетных уравнений, предложенная в работах [261 – 266]. При цепочечной ассоциации в растворе наиболее часто принимается допущение, согласно которому константы образования цепочечных ассоциатов не зависят от формы, и числа молекул в соответствующем ассоциате [4, 251]. Указанное приближение вполне разумно при описании процессов ассоциации молекул в органических растворах одноатомных спиртов, *N*-замещенных амидов и т.д., где основными фрагментами структуры, можно полагать, являются цепочечные ассоциаты. Класс металлических и полупроводниковых растворов, где можно предположить наличие полимерных молекул, значительно уже по сравнению с органическими системами. Примером растворов, где обнаружена указанная тенденция, могут служить системы типа $A^{I} - B^{VI}$, где элементом шестой группы является сера, селен или теллур.

Методика расчета функций распределения состава смеси по ассоциатам типа A_i, B_j и A_iB_j в бинарном растворе на конкретных примерах рассмотрена в работе [267].

Равновесный состав бинарной смеси, где присутствуют ассоциаты различного рода, рассчитывают на ЭВМ, решая систему, составленную из уравнений закона действующих масс для реакций типа

$$\begin{aligned} &i\,A_1 + j\,B_1 \rightleftharpoons A_iB_j, \\ &A_{i-1} + A_1 \rightleftharpoons A_i \quad (i,\ j = 1, 2, 3, \ldots), \\ &B_{j-1} + B_1 \rightleftharpoons B_j \end{aligned} \tag{V. 164}$$

и двух соотношений, вытекающих из закона сохранения масс вещества.

Соответствующие уравнения имеют вид:

$$K_{A_iB_j} = \frac{y_{A_iB_j}}{y^i_{A_1}\, y^j_{B_1}} \cdot \frac{\gamma_{A_iB_j}}{\gamma^i_{A_1}\, \gamma^j_{B_1}}, \tag{V. 165}$$

$$K_{A_i} = \frac{y_{A_i}}{y_{A_{i-1}}} \cdot \frac{\gamma_{A_i}}{\gamma_{A_{i-1}}\, \gamma_{A_1}}, \tag{V. 166}$$

$$K_{B_j} = \frac{y_{B_j}}{y_{B_{j-1}}\, y_{B_1}} \cdot \frac{\gamma_{B_j}}{\gamma_{B_{j-1}}\, \gamma_{B_1}}, \tag{V. 167}$$

$$x_A = \frac{\sum\limits_i y_{A_i} + \sum\limits_k \sum\limits_l k\, y_{A_k B_l}}{1 + \sum\limits_k \sum\limits_l (k + l - 1) y_{A_k B_l}}, \qquad \text{(V. 168)}$$

$$x_B = \frac{\sum\limits_j x_{B_j} + \sum\limits_k \sum\limits_l l\, y_{A_k B_l}}{1 + \sum\limits_k \sum\limits_l (k + l - 1) y_{A_k B_l}}, \qquad \text{(V. 169)}$$

где y_k и γ_k — мольная доля и коэффициент активности k-той молекулярной формы i, j — стехиометрические коэффициенты.

При этом для описания γ_i необходимо воспользоваться каким-либо приближением.

Другой подход к оценке равновесного состава ассоциированного раствора, эквивалентный "методу констант", но более удобный в практическом отношении, основан на поиске минимума энергии Гиббса системы при заданных p, T и числах молей компонентов A и B. В математической форме эту задачу можно представить следующим образом:

$$G = \sum_i n_i \left\{ c_i + \ln \left[\gamma_i (n_i) \left(n_i / \sum_i n_i \right) \right] \right\} = \min \qquad \text{(V. 170)}$$

при условии, что.

$$n_A = \sum_i i\, n_{A_i} + \sum_k \sum_l k\, n_{A_k B_l},$$

$$n_B = \sum_j j\, n_{B_j} + \sum_k \sum_l l\, n_{A_k B_l} \qquad \text{(V. 171)}$$

и

$$n_{A_i} > 0, \quad n_{B_j} > 0, \quad n_{A_k B_l} > 0, \qquad \text{(V. 172)}$$

где n_i – число молей i-той молекулярной формы,

$$c_i = \mu_i^{\circ} / RT, \qquad \text{(V. 173)}$$

где μ_i° – химический потенциал i-той молекулярной формы.

Для решения задачи (V. 170) – (V. 172) нами разработан алгоритм, подробно описанный в работах [41, 42].

Оценку коэффициентов активности молекулярных форм чаще всего проводят в приближении модели идеального ассоциированного раствора, полагая все γ_i равными нулю. Если раствор неидеальный, то используют различные модельные представления. Зависимость γ_i от параметров состояния T и y квазисубрегулярного раствора согласно работе [268] имеет вид:

$$RT \ln \gamma_j = 2 \sum_{k=1}^{2} \left\{ \sum_{i=1}^{m} \left[\alpha_{ijk} + (y_i / 2 - y_j) \beta_{ijk} \right] y_i - \right.$$

$$\left. - \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} (\alpha_{ijk} + 2 \beta_{ijk} y_i) y_i y_j \right\} \varphi_k (T), \qquad \text{(V. 174)}$$

где

$$\alpha_{ii} = \beta_{ii} = 0, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}, \quad \beta_{ij} = -\beta_{ji}, \qquad \text{(V. 175)}$$

$$\varphi_1(T) = 1, \quad \varphi_2(T) = T, \qquad \text{(V. 176)}$$

где α_{ij}, β_{ij} – подгоночные параметры.

Это выражение включает в себя частные случаи других более простых моделей (квазирегулярной, регулярной, идеальной). Как следует из сказанного, расчет равновесного состава ассоциированного раствора возможен, если известны величины K и c_i и $\gamma_i = f(n_i)$ молекулярных форм. Однако константы равновесия химических реакций в растворе не поддаются строгой теоретической оценке. Поэтому весьма часто численные значения K и одновременно состав смеси при заданных условиях находят путем компьютерного решения обратной задачи, привлекая различные экспериментальные данные: фазовую диаграмму, изотермическую зависимость коэффициентов активности, теплот смещения, плотности и других свойств раствора от состава (см. например, [268 – 278, 280 – 283, 285]). Математическая модель [286] рассматриваемой обратной задачи состоит из двух частей: 1) модели состояния, которая объединяет уравнения закона действующих масс, соответствующие допускаемым химическим реакциям в растворе, и уравнения материального баланса; 2) модели наблюдения, которая включает в себя уравнения связи равновесного состава с измеряемыми свойствами (откликами), среди которых наиболее удобны свойства, аддитивные в идеальной системе при физически обоснованном способе выражения состава.

Как и модель состояния, модель наблюдения также может содержать неизвестные параметры, подлежащие оценке. Общий подход к решению обратной задачи заключается в варьировании параметров модели с целью уменьшения выбранного критерия рассогласования эксперимента и расчета. При этом наиболее часто используют метод наименьших квадратов, но возможны и другие способы решения. Получаемый в итоге обширный материал машинного эксперимента является основой для нахождения термодинамических характеристик двойных жидких ассоциированных растворов. Основная математическая трудность, возникающая при расчетах на ЭВМ, связана с неединственностью получаемого решения обратной задачи, что может быть обусловлено различными причинами: значительными ошибками в экспериментальных данных (стохастическая неединственность решения), структурой модели (детерминированная неединственность). Последняя причина приводит к тому, что число принципиально определяемых параметров модели (ее ранг) на самом деле меньше числа искомых параметров. Это часто проявляется через "овражное" поведение целевой функции, хотя оно, разумеется, не является единственной причиной, определяющей такое поведение. Чтобы выявить это, можно предварительно провести анализ ранга модели. Одна из машинно-аналитических методик такого анализа модели описания исследуемого свойства с помощью характеристик ассоциативных равновесий в растворе рассмотрена в работе [286].

Анализ предельных закономерностей концентрационной зависимос-

ти некоторых откликов, например, h^E, γ_i, ΔH_{sol} и т.п. приводит к простым расчетным формулам, которые позволяют прямым путем оценивать термодинамические параметры реакций образования ассоциатов. Методика таких расчетов обсуждена в работах [277, 278, 288 – 291].

В случае неидеальной смеси ассоциатов константа равновесия, выраженная через мольные доли соответствующих молекулярных форм, будет зависеть от состава раствора и, следовательно, значение $K^x_{A_mB_n}$ для бесконечно разбавленного раствора не совпадает с аналогичной величиной для более концентрированных растворов. Если пренебречь этим обстоятельством при расчете равновесного состава ассоциированной смеси, то можно получить неверные кривые распределения состава смеси по ассоциатам и прийти к неправильным заключениям о характере ассоциации в растворе [287]. Поэтому оценку констант образования ассоциатов в растворе и совместно параметров межчастичного взаимодействия более строго проводят на основе предельных значений свойств, записанных в приближении регулярного ассоциированного раствора. Если в растворе имеется один ассоциат типа A_mB_n, согласно работе [278], расчетные формулы, связывающие значение производной $\mathrm{d}\,h^E/\mathrm{d}\,x$ с искомыми параметрами, имеют вид:

Для $m > 1$, $n = 1$

$$\lim_{x_B \to 1} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = -c_0, \tag{V. 177}$$

$$\lim_{x_B \to 0} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = c_0 + \frac{K_2}{1+K_2} RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln K_2}{\mathrm{d}\,T}. \tag{V. 178}$$

Для $m = 1$, $n > 1$

$$\lim_{x_B \to 1} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = -c_0 - \frac{K_1}{1+K_1} RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln K_1}{\mathrm{d}\,T}, \tag{V. 179}$$

$$\lim_{x_B \to 0} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = c_0. \tag{V. 180}$$

Для $m = 1$, $n = 1$

$$\lim_{x_B \to 1} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = -c_0 - \frac{K_1}{1+K_1} RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln K_1}{\mathrm{d}\,T}, \tag{V. 181}$$

$$\lim_{x_B \to 0} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = c_0 + \frac{K_2}{1+K_2} RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln K_2}{\mathrm{d}\,T}. \tag{V. 182}$$

Для $m > 1$, $n > 1$

$$\lim_{x_B \to 1} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = -c_0, \tag{V. 183}$$

$$\lim_{x_B \to 0} \frac{\mathrm{d}\,h^E}{\mathrm{d}\,x_B} = c_0. \tag{V. 184}$$

Здесь константы K_1 и K_2 связаны с константой образования ассоциата A_mB_n следующими соотношениями:

$$K_1 = K_{A_mB_n} \exp\left(\frac{c_0 - c_1}{RT}\right), \qquad \text{(V. 185)}$$

$$K_2 = K_{A_mB_n} \exp\left(\frac{c_2 - c_0}{RT}\right), \qquad \text{(V. 186)}$$

где c_0, c_1, c_2 – параметры, учитывающие энергию взаимодействия между частицами A и B, A и A_mB_n, B и A_mB_n соответственно.

Наиболее уязвимым пунктом при выборе определенной модели ассоциированного раствора для описания свойств реальной системы является обоснование состава ассоциатов. Ориентиром для выдвижения той или иной гипотезы о химическом строении раствора служат составы промежуточных фаз и в особенности конгруэнтно плавящихся соединений, а также особые точки на диаграммах зависимостей термодинамических и структурно чувствительных свойств от параметров состояния системы [275, 292]. Очевидно, что такой подход к выбору состава ассоциатов является сугубо качественным. Для более обоснованных суждений необходимы данные прямых исследований структурных особенностей расплавов [256, 257, 292 – 295]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по дифракционным исследованиям рассеяния нейтронов и температурно-концентрационной зависимости скорости квадрупольной релаксации (см., например [256, 257, 292 – 294]) позволяет заключить, что представления об ассоциативных равновесиях в металлических и полупроводниковых расплавах в системах с промежуточными фазами вполне правомерны.

Зная равновесный состав ассоциированного раствора, легко рассчитать его термодинамические свойства. Для этого полезны строгие термодинамические соотношения, полученные И. Пригожиным [4].

Рассмотрим ассоциированный раствор компонентов A и B. В общем случае можно записать, что бинарный раствор $A - B$ включает молекулярные формы типа A_r, B_t, A_kB_l (r, t, k, $l = 1, 2, 3, \ldots$). Если общие числа молей A и B в растворе равны n_A и n_B, а числа молей различных фактически присутствующих в растворе частиц – n_{A_r}, n_{B_t}, $n_{A_kB_l}$, то (в расчете на мономерные единицы)

$$n_A = \sum_r r\, n_{A_r} + \sum_k \sum_l k\, n_{A_kB_l}, \qquad \text{(V. 187)}$$

$$n_B = \sum_t t\, n_{B_t} + \sum_k \sum_l l\, n_{A_kB_l}. \qquad \text{(V. 188)}$$

Химические потенциалы присутствующих в растворе частиц определяются выражением

$$\mu_\alpha = (\partial G/\partial n_\alpha)_{p,\, T,\, n_{\beta \neq \alpha}} \quad (\alpha = A_r, B_t, A_kB_l). \qquad \text{(V. 189)}$$

Измеряемые на опыте химические потенциалы компонентов A и B равны

$$\mu_A = (\partial G/\partial n_A)_{p,\, T,\, n_B}; \quad \mu_B = (\partial G/\partial n_B)_{p,\, T,\, n_A}. \qquad \text{(V. 190)}$$

Ассоциаты в растворе находятся в равновесии между собой и с мономерами A_1 и B_1. Возможные реакции можно представить уравнениями:

$$A_r = r A_1, \quad B_t = t B_1; \quad A_k B_l = k A_1 + l B_1. \tag{V. 191}$$

При равновесии соблюдаются условия

$$\mu_{A_r} = r \mu_{A_1}, \quad \mu_{B_t} = t \mu_{B_1}, \quad \mu_{A_k B_l} = k \mu_{A_1} + l \mu_{B_1}. \tag{V. 192}$$

Будем рассматривать энергию Гиббса ассоциированной смеси G как функцию n_{A_r}, n_{B_r}, $n_{A_k B_l}$, T и p. Запишем полный дифференциал при постоянных T и p:

$$\mathrm{d}\, G = \sum_r \mu_{A_r} \mathrm{d}\, n_{A_r} + \sum_t \mu_{B_t} \mathrm{d}\, n_{B_t} + \sum_k \sum_l \mu_{A_k B_l} \mathrm{d}\, n_{A_k B_l}. \tag{V. 193}$$

Отсюда, учитывая условия химического равновесия (V. 192), получим

$$\mathrm{d}\, G = \mu_{A_1} \sum_r r \mathrm{d}\, n_{A_r} + \mu_{B_1} \sum_t t \mathrm{d}\, n_{B_t} +$$

$$+ \mu_{A_1} \sum_k \sum_l k \mathrm{d}\, n_{A_k B_l} + \mu_{B_1} \sum_k \sum_l l \mathrm{d}\, n_{A_k B_l}. \tag{V. 194}$$

Согласно уравнениям (V. 187) и (V. 188),

$$\mathrm{d}\, n_A = \sum_r r \mathrm{d}\, n_{A_1} + \sum_k \sum_l k \mathrm{d}\, n_{A_k B_l},$$

$$\mathrm{d}\, n_B = \sum_t t \mathrm{d}\, n_{B_1} + \sum_k \sum_l l \mathrm{d}\, n_{A_k B_l}. \tag{V. 195}$$

После подстановки (V. 195) в (V. 194) получим

$$\mathrm{d}\, G = \mu_{A_1} \mathrm{d}\, n_A + \mu_{B_1} \mathrm{d}\, n_B. \tag{V. 196}$$

В то же время для любой бинарной системы $A - B$ при постоянных p и T

$$\mathrm{d}\, G = \mu_A \mathrm{d}\, n_A + \mu_B \mathrm{d}\, n_B. \tag{V. 197}$$

Уравнения (V. 196) и (V. 197) должны быть тождественными при любых значениях $\mathrm{d}\, n_A$ и $\mathrm{d}\, n_B$, что возможно при условии

$$\mu_A = \mu_{A_1}, \quad \mu_B = \mu_{B_1}. \tag{V. 198}$$

Таким образом, определяемые на основе экспериментальных данных химические потенциалы компонентов A и B равны химическим потенциалам мономерных молекул. Соотношения (V. 198) общие, они справедливы для любого раствора, в котором образуются ассоциаты, независимо от типа реакций ассоциации и степени отклонения ассоциированной смеси от идеальной. Выражения (V. 198) применимы не только к жидким системам, но и к ассоциированным газам.

При симметричном способе нормировки из уравнения (V. 198) независимо от того, какой тип реакций протекает в растворе, следует, что

$$\gamma_A = \frac{1}{x^{\circ}_{A_1} \gamma^{\circ}_{A_1}} \frac{x_{A_1} \gamma_{A_1}}{x_A} \tag{V. 199}$$

$$\gamma_B = \frac{1}{x^{o}_{B_1}\,\gamma^{o}_{B_1}}\;\frac{x_{B_1}\,\gamma_{B_1}}{x_B}\,, \qquad \text{(V. 200)}$$

где верхний индекс "о" относится к чистому компоненту.

Далее, используя (V. 199) и (V. 200), на основе общеизвестных термодинамических взаимосвязей можно рассчитать все другие свойства ассоциированных растворов.

В соответствии с теоремой Пригожина для одного брутто-моля бинарного раствора $A - B$, содержащего различные ассоциаты типа A_kB_l, можем записать

$$g = x_A\,\mu_{A_1} + x_B\,\mu_{B_1}, \qquad \text{(V. 201)}$$

где x_A и x_B – брутто-мольные доли компонентов A и B.

Подставив выражения (V. 168) и (V. 169) в (V. 201), получим следующую взаимосвязь:

$$g = \frac{\tilde{g}}{1 + \sum\limits_i (k_i + l_i - 1)\,y_{A_{k_i}B_{l_i}}}, \qquad \text{(V. 202)}$$

где $\tilde{g}$ – энергия Гиббса при образовании одного истинного моля ассоциированного раствора, которую рассчитывают из выражения

$$\tilde{g} = y_1\,\mu_{A_1} + y_2\,\mu_{A_2} + \sum_i y_{A_{k_i}B_{l_i}}\,\mu_{A_{k_i}B_{l_i}}. \qquad \text{(V. 203)}$$

Далее получим соотношения, аналогичные (V. 202), для функций h^M, s^M, c_p^E.

По определению

$$\partial[g^M(n_{A_1}, n_{B_1}, \sum_i n_{A_{k_i}B_{l_i}}, T, p)/T]/\partial(1/T) = h^M, \qquad \text{(V. 204)}$$

где

$$g^M = n_{A_1}\,\mu_{A_1} + n_B\,\mu_{B_1} + \sum_i n_{A_{k_i}B_{l_i}}\,\mu_{A_{k_i}B_{l_i}} \qquad \text{(V. 205)}$$

Раскрывая (V. 203) с учетом (V. 205), согласно работам [268, 269], получим

$$h^M(n_{A_1}, n_{B_1}, \sum_i n_{A_{k_i}B_{l_i}}, T, p) = (1/T)\sum_j \mu_j^M[\partial\, n_j/\partial\,(1/T)]_{n_A,\,n_B,\,p} +$$

$$+ \sum_j \sum_p n_j\left[\frac{\partial(\mu_j^M/T)}{\partial y_p}\right]\left[\frac{\partial y_p}{\partial\,(1/T)}\right]_{n_A,\,n_B,\,p} +$$

$$+ \sum_j n_j[\partial\,(\mu_j^M/T)/\partial\,(1/T)]_{y_{A_1},\,y_{B_1},\,y_{A_{k_i}B_{l_i}}} \qquad \text{(V. 206)}$$

Перепишем двойную сумму в формуле (V. 206) в виде

$$\sum_j \sum_p n_j\left[\frac{\partial(\mu_j^M/T)}{\partial y_p}\right]_{T,\,p}\left[\frac{\partial y_p}{\partial\,(1/T)}\right]_{n_A,\,n_B,\,p} =$$

$$= \sum_p \frac{\partial y_p}{\partial (1/T)_{n_A, n_B, p}} \left(\frac{1}{T}\right) \sum_j n_j \left(\frac{\partial \mu_j^M}{\partial y_p}\right)_{T, p}. \qquad \text{(V. 207)}$$

Поскольку при постоянных T и p в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема

$$\sum_j n_j \left(\frac{\partial \mu_j^M}{\partial y_p}\right)_{T, p} = 0, \qquad \text{(V. 208)}$$

то очевидно, что двойная сумма в (V. 206) также обращается в нуль.

В соответствии с формулой (V. 171) найдем

$$\left[\frac{\partial n_{A_1}}{\partial (1/T)}\right]_{n_A, n_B, p} = -\sum_i k_i \left[\frac{\partial n_{A_{k_i}B_{l_i}}}{\partial (1/T)}\right]_{n_A, n_B, p}, \qquad \text{(V. 209)}$$

$$\left[\frac{\partial n_{B_1}}{\partial (1/T)}\right]_{n_A, n_B, p} = -\sum_i l_i \left[\frac{\partial n_{A_{k_i}B_{l_i}}}{\partial (1/T)}\right]_{n_A, n_B, p}. \qquad \text{(V. 210)}$$

Принимая во внимание соотношения (V. 209) и (V. 210), легко убедиться, что

$$\sum_j \mu_j [\partial n_j / \partial (1/T)]_{n_A, n_B, p} = \sum_i (\mu_{A_{k_i}B_{l_i}} -$$

$$- k_i \mu_{A_1} - l_i \mu_{B_1}) \left[\frac{\partial n_{A_{k_i}B_{l_i}}}{\partial (1/T)}\right]_{n_A, n_B, p}. \qquad \text{(V. 211)}$$

Поскольку при равновесии

$$\mu_{A_{k_i}B_{l_i}} - k_i \mu_{A_1} - l_i \mu_{B_1} = 0, \qquad \text{(V. 212)}$$

то выражение (V. 211) равно нулю.

Таким образом, в итоге имеем

$$h^M (n_{A_1}, n_{B_1}, \sum_i n_{A_{k_i}B_{l_i}}, T, p) =$$

$$= \sum_j n_j \left[\frac{\partial (\mu_j/T)}{\partial (1/T)}\right]_{y_{A_1}, y_{B_1}, \sum_i y_{A_{k_i}B_{l_i}}}. \qquad \text{(V. 213)}$$

По определению, парциальная мольная энтальпия j-той молекулярной формы в растворе равна

$$\bar{h} = \left[\frac{\partial (\mu_j/T)}{\partial (1/T)}\right]_{y_{A_1}, y_{B_1}, \sum_i y_{A_{k_i}B_{l_i}}, p}. \qquad \text{(V. 214)}$$

На основе (V. 213) с учетом (V. 214) получим

$$h^M (n_{A_1}, n_{B_1}, \sum_i n_{A_{k_i}B_{l_i}}, T, p) = \sum_j n_j \bar{h}_j. \qquad \text{(V. 215)}$$

Отсюда легко убедиться, что

$$h^M = \tilde{h}^M / [1 + \sum_i (k_i + l_i - 1) y_{A_{k_i}B_{l_i}}], \qquad \text{(V. 216)}$$

где

$$\tilde{h}^M = \sum_j y_j \bar{h}_j . \qquad \text{(V. 217)}$$

Аналогично

$$s^M = \frac{\tilde{s}^M}{1 + \sum_i (k_i + l_i - 1) y_{A_{k_i} B_i}} , \qquad \text{(V. 218)}$$

где

$$\tilde{s}^M = \sum_j y_j \bar{s}_j , \qquad \text{(V. 219)}$$

$$\bar{s}_j = -\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{y_{A_1}, y_{B_1}, y_{A_{k_i} B_{l_i}}, p} . \qquad \text{(V. 220)}$$

Запишем теперь полный дифференциал функции $h^M (n_{A_1}, n_{B_1}, n_{A_{k_i} B_{l_i}}, T, p)$ в виде:

$$h^M (n_{A_1}, n_{B_1}, n_{A_{k_i} B_{l_i}}, T, p) = \left(\frac{\partial h^M}{\partial T}\right)_{n_{A_1}, n_{B_1}, n_{A_{k_i} B_{l_i}}} \mathrm{d}T +$$

$$+ \sum_j \left(\frac{\partial h^M}{\partial n_j}\right)_{T, p} \mathrm{d}n_j . \qquad \text{(V. 221)}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial h^M}{\partial T}\right)_{n_A, n_B, p} = \left(\frac{\partial h^M}{\partial T}\right)_{n_{A_1}, n_{B_1}, n_{A_{k_i} B_{l_i}}, p} +$$

$$+ \sum_j \left(\frac{\partial h^M}{\partial n_j}\right)_{T, p, n_{l \neq j}} \left(\frac{\partial n_j}{\partial T}\right)_{n_A, n_B, p} . \qquad \text{(V. 222)}$$

На основе (V. 222) можем записать

$$c_p^E = \tilde{c}_p^E + \sum_i (\bar{h}_{A_{k_i} B_{l_i}} - k_i \bar{h}_{A_1} - l_i \bar{h}_{B_1}) \left(\frac{\partial n_{A_{k_i} B_{l_i}}}{\partial T}\right)_{n_A, n_B, p}, \qquad \text{(V. 223)}$$

где c_p^E – избыточная теплоемкость ассоциированного раствора при образовании его из мономеров и ассоциатов, Δc_p^E – избыточная теплоемкость бинарного раствора $A - B$ при образовании его из компонентов,

$$\bar{h}_{A_{k_i} B_{l_i}} - k_i \bar{h}_{A_1} - l_i \bar{h}_{B_1} = \Delta H^{\circ}_{A_{k_i} B_{l_i}} . \qquad \text{(V. 224)}$$

Выражение (V. 223), согласно работам [268, 269], можно преобразовать к виду

$$c_p^E = \frac{\tilde{c}_p^E}{1 + \sum_i (k_i + l_i - 1) y_{A_{k_i} B_{l_i}}} + \sum_i \frac{1}{n_A + n_B} (\bar{h}_{A_{k_i} B_{l_i}} -$$

$$- k_i h_{A_1} - l_i \bar{h}_{B_1}) \left(\frac{\partial n_{A_{k_i} B_{l_i}}}{\partial T}\right)_{x_B, p} \qquad \text{(V. 225)}$$

$$\tilde{c}_p^E = \tilde{c}_p^E / \sum_j n_j . \qquad \text{(V. 226)}$$

Избыточная энтропия смешения ассоциированного раствора состоит из двух слагаемых: конфигурационного и неконфигурационного [4]. Неконфигурационный член учитывает изменение энтропии раствора, которое связано с уменьшением (вследствие ассоциации) общего числа возможных способов ориентаций мономерных молекул компонентов A и B относительно окружающих молекул. Этот вклад определяется из выражения

$$s_{\text{неконф}} = \sum_l n_l \Delta S_l^{\circ}. \qquad \text{(V. 227)}$$

и всегда отрицателен по абсолютному значению. Здесь l – число ассоциатов в растворе, ΔS_l° – стандартная энтропия образования l-того ассоциата.

Конфигурационная составляющая избыточной энтропии ассоциированного раствора представляет собой разность между конфигурационной энтропией данного раствора, содержащего l ассоциатов, и энтропией идеального бинарного раствора $A - B$. Эта разность может быть положительной, отрицательной, а также равной нулю, поскольку ее значение определяется двумя противоположными по характеру действия эффектами: 1) изменением числа независимых частиц в системе (отрицательный вклад); 2) появлением других разновидностей частиц (положительный вклад). Первый эффект является основным в случае сильной ассоциации, второй доминирует, если ассоциация слаба [4].

Конфигурационную энтропию смешения рассчитывают, используя различные подходы [4, 296 – 298].

Допуская хаотическое распределение мономеров и ассоциатов и пренебрегая разницей в их размерах, для $S_{\text{конф}}$ идеального ассоциированного раствора найдем

$$s_{\text{конф}} = -R \Sigma y_i \ln y_i , \qquad \text{(V. 228)}$$

где суммирование проводится по всем частицам в растворе.

В приближении Флори, учитывающем различие объемов, занимаемых мономерными молекулами и ассоциатами, конфигурационную энтропию смешения ассоциированного раствора рассчитывают по уравнению [173, 269]

$$s_{\text{конф}} = -R \sum_i y_i \ln \varphi_i , \qquad \text{(V. 229)}$$

$$\varphi_i = r_i n_i / \Sigma r_i n_i , \qquad \text{(V. 230)}$$

где r_i – число атомов составляющих i-тый ассоциат; n_i – число атомов i-той частицы.

Эти подходы к расчету $s_{\text{конф}}$ весьма часто оказываются достаточно грубыми приближениями в применении к реальным системам. Поэтому предпринимают попытки усовершенствовать расчет энтропии раствора. В методе расчета $s_{\text{конф}}$ ассоциированного раствора, предложенном Кастанье и др. [296 – 298], рассматривают раствор как квазирешетку, в которой узлы, занятые атомами ассоциата, являются как бы "замороженными". Каждый отдельный атом занимает только один узел

в решетке, а ассоциат – соответственно числу составляющих его атомов, в связи с чем в квазирешетке раствора, состоящего из n брутто-молей, насчитывается, например, $N_A n(a + b)$ узлов, в которых могут быть локализованы ассоциаты типа $A_a B_b$, где N_A – число Авогадро.

Согласно рассматриваемой модели [298], конфигурационную энтропию смеси $A_1 + B_1 + A_a B_b + C_\gamma D_\delta$ рассчитывают по формуле

$$s_{\text{конф}} = -k \ln \frac{\{N_A\, n/(a+b)\}!}{\{N_A n/(a+b) - N_A\, n_{A_a B_b}\}!\, N_A\, n_{A_a B_b}!} \times$$

$$\times \frac{\{N_A [n - n_{A_a B_b}(a+b)]/(\gamma+\delta)\}!}{N_A \{n - n_{A_a B_b}(a+b)\}/(\gamma+\delta) - N_A\, n_{C_\gamma D_\delta}\{!\, N_A\, n_{C_\gamma D_\delta}!\}} \times$$

$$\times \frac{N_A \{n - n_{A_a B_b}(a+b) - n_{C_\gamma D_\delta}(\gamma+\delta)\}!}{N\, n_{A_1}!\, N\, n_{B_1}!}, \qquad \text{(V. 231)}$$

где k – постоянная Больцмана, $n = n_A + n_B$.

После раскрытия факториалов с помощью формулы Стирлинга $x! = (x/e)^x$ получаем следующее выражение для конфигурационной энтропии смешения одного брутто-моля бинарного ассоциированного раствора $A - B$ с двумя ассоциатами

$$s_{\text{конф}} = -R\tilde{n}(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_{A_a B_b} \ln y_{A_a B_b} +$$

$$+ y_{C_\gamma D_\delta} \ln y_{C_\gamma D_\delta} + \ln \tilde{n}) - n_{A_a B_b} \ln(a+b) -$$

$$- n_{C_\gamma D_\delta} \ln(\gamma+\delta) + \left(\frac{1}{\gamma+\delta} - \frac{1}{a+b}\right)\left\{1 -\right.$$

$$\left. - n_{A_a B_b}(a+b)\right\} \ln\left\{1 - n_{A_a B_b}(a+b)\right\} + \frac{\gamma+\delta-1}{\gamma+\delta}\left\{1 -\right.$$

$$\left. - n_{A_a B_b}(a+b) - n_{C_\gamma D_\delta}(\gamma+\delta)\right\} \ln\left\{1 - n_{A_a B_b}(a+b) -\right.$$

$$\left. - n_{C_\gamma D_\delta}(\gamma+\delta)\right\}, \qquad \text{(V. 232)}$$

где

$$\tilde{n} = n_A + n_B + (1 - a - b)n_{A_a B_b} + (1 - \gamma - \delta)\, n_{C_\gamma D_\delta}. \qquad \text{(V. 233)}$$

На рис. 59 – 61 [296 – 298] приведены соответственно графики концентрационной зависимости конфигурационной составляющей энтропии смешения при образовании одного простого ассоциата типа AB и сложного – типа AB_2, а также одновременно двух ассоциатов типа AB и A_3B_2 для разных значений K_x. Расчет $s_{\text{конф}}$ вели на основе рассмотренных выше трех подходов по формулам (V. 246), (V. 229) и (V. 230). На рис. 59, 50, *а*, *б* видно, что в случае одного ассоциата для всех рассматриваемых приближений в точке, отвечающей стехиометрическому составу соответствующего ассоциата, на кривых $s_{\text{конф}} = f(x_A)$ при достаточно больших значениях K_x (сильная ассоциация) наблюдается мини-

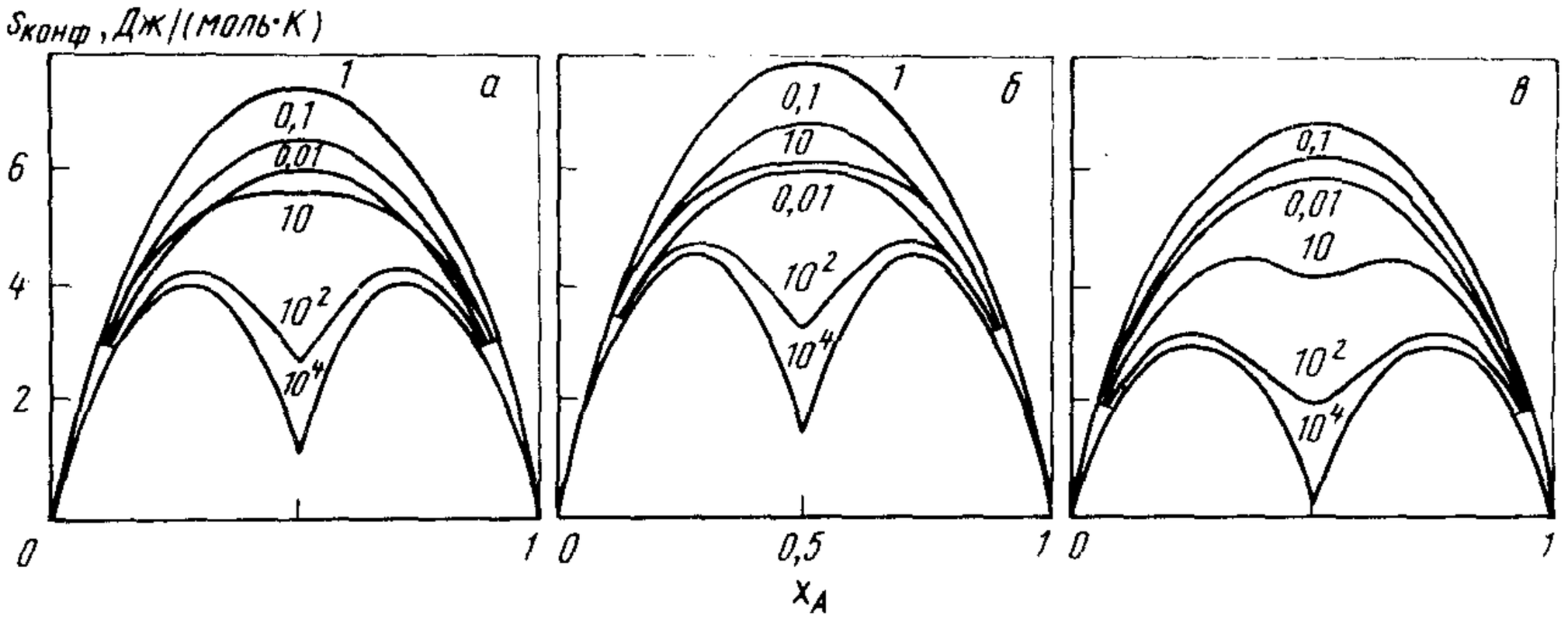
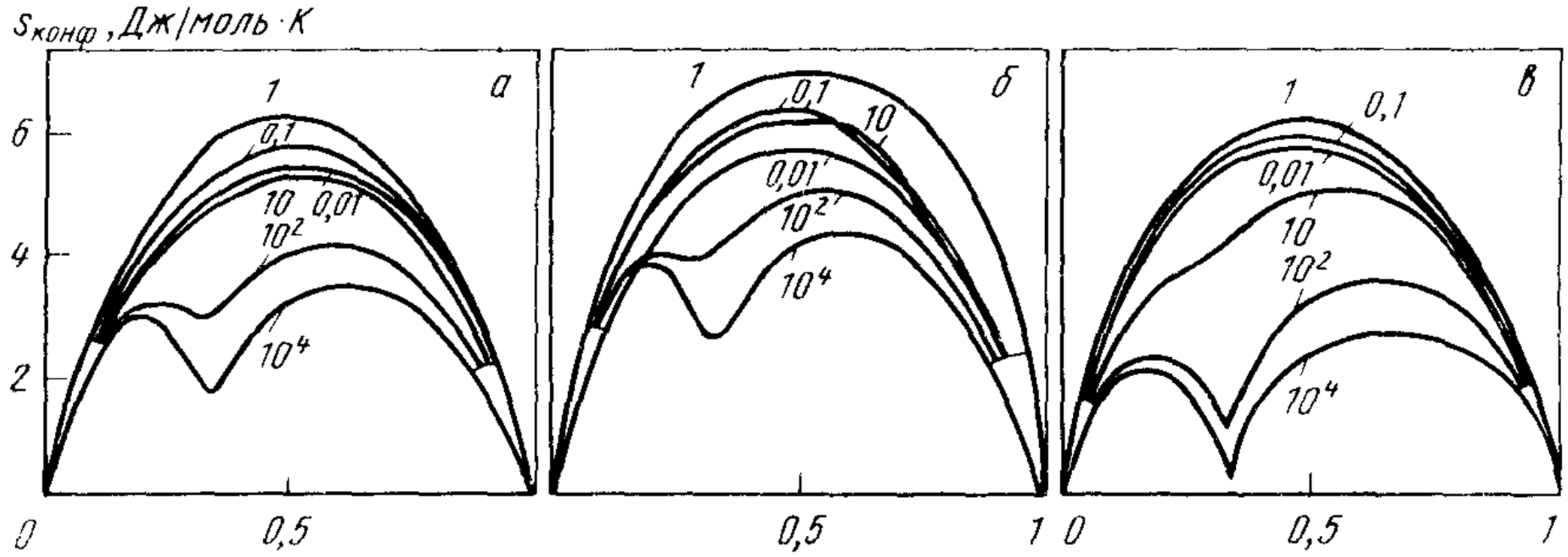


Рис. 59. Зависимость конфигурационной энтропии смешения ассоциированного раствора типа $A + B + AB$ от состава для различных значений константы реакции образования ассоциата AB (цифры на кривых). Расчет по формулам: *а* – (V. 228), *б* – (V. 229), *в* – (V. 232)



Гис. 60. Зависимость конфигурационной энтропии смешения ассоциированного раствора типа $A + B + AB_2$ от состава для различных значений константы реакции образования ассоциата AB_2 – расчет по формулам (V. 228), (V. 229) и (V. 232) соответственно

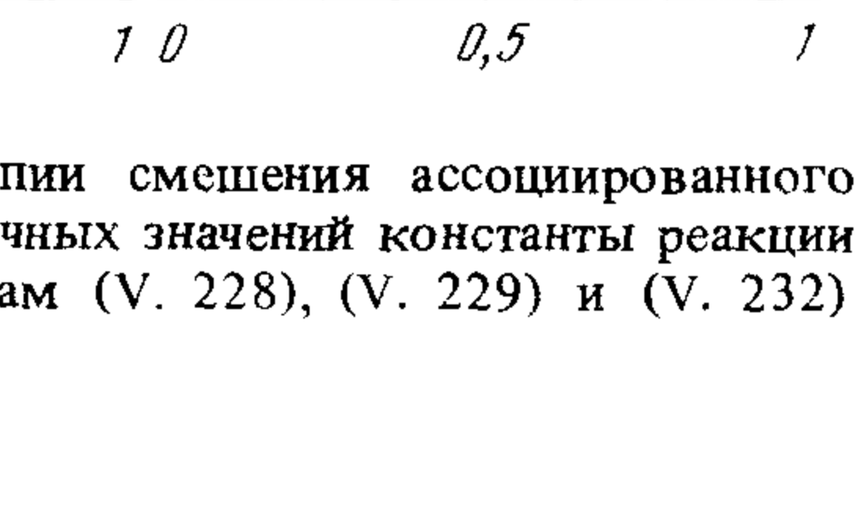


Рис. 61. Зависимость конфигурационной энтропии смешения типа $A + B + AB + A_3B_2$ от состава при различных значениях K^x_{AB} и фиксированном значении $K^x_{A_3B_2} = 10^{11}$

мум. Отметим, что при одних и тех же значениях K_x глубина залегания минимума для разных приближений получается неодинаковой. При наличии двух ассоциатов в растворе на зависимостях $s_{\text{конф}} = f(x_A)$ (рис. 61) в точках, отвечающих стехиометрическим составам ассоциатов, при определенных соотношениях между константами их образования могут наблюдаться два минимума. В пределе при $K_x \neq 0$ значение $s_{\text{конф}}$ ассоциированного раствора совпадает с конфигурационной энтропией идеального бинарного раствора. При $K_x = \infty$ (реакция ассоциации идет до конца) $s_{\text{конф}}$ раствора состава, совпадающем со стехиометрией ассоциата, обращается в нуль, а полная величина интегральной энтропии смешения идеального ассоциированного раствора имеет отрицательный знак и определяется из выражения

$$s^M = \sum_l \Delta S_l^{\circ} n_l . \qquad \text{(V. 234)}$$

При $0 < K_x < \infty$ знак s^M зависит от взаимного соотношения конфигурационного и неконфигурационного слагаемых. Однако для всех составов справедливо неравенство

$$\tilde{n}\,\tilde{s}_{\text{конф}} < s^{\text{id}}_{\text{конф}} . \qquad \text{(V. 235)}$$

В связи с изложенным приходим к заключению, что избыточная энтропия идеального ассоциированного бинарного раствора всегда имеет отрицательный знак

$$s^E = \sum_l n_l \Delta S_l^{\circ} + \tilde{n}\,\tilde{s}_{\text{конф}} - s^{\text{id}}_{\text{конф}} . \qquad \text{(V. 236)}$$

Выбор формулы для оценки $\tilde{s}_{\text{конф}}$, главным образом, влияет на величины ΔS° реакций ассоциации, получаемые из экспериментальной информации. Величина ΔS°, в свою очередь, определяет предельное значение константы образования ассоциатов согласно формуле

$$\lim_{T \to \infty} K_x = \exp(\Delta S^{\circ}/R) , \qquad \text{(V. 237)}$$

где ΔS° пренебрежимо мало зависит от температуры.

Для иллюстрации в табл. 1 сопоставлены значения ΔH° и ΔS° реакций образования ассоциатов в системах Tl – Te и Cu – Si, рассчитанные с использованием трех описанных выше подходов к оценке $s_{\text{конф}}$.

Таблица 1. **Термодинамические параметры реакций ассоциации в системах Tl – Te и Cu – Si, полученные при различных подходах к оценке конфигурационной составляющей энтропии смешения раствора**

Ассоциат	Приближение для расчета $s_{\text{конф}}$	$-\Delta H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\circ}$, Дж/(моль · К)
Tl_2Fe	Идеальный ассоциированный раствор	79,49	1,88
	Приближение Флори	81,8	6,3
	Приближение Кастанье	78,86	0,58
Cu_3Si	Идеальный ассоциированный раствор	85,3	13,1
	Приближение Флори	107,25	22,3
	Приближение Кастанье	75	4,5

Варьируя значения ΔS^{o} в пределах от +20 до −20 Дж/(моль · К), авторы работы [297] показали, что независимо от способа оценки конфигурационной энтропии смешения бинарного ассоциированного раствора, предельные значения числа молей ассоциатов при $T \to \infty$ остаются конечными величинами. Результаты расчетов числа молей (n_{A_2B}) ассоциатов A_2B в бинарном растворе $A - B$ стехиометрического состава при $T \to \infty$ и различных значениях ΔS^{o} и $\widetilde{s}_{\text{конф}}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Зависимость предельных значений n_{A_2B} от величины ΔS^{o} для разных способов расчета $\widetilde{s}_{\text{конф}}$ [297]**

ΔS^{o}, Дж/(моль · К)	$\lim n_{A_2B}$ для модели* расчета $\widetilde{s}_{\text{конф}}$		
	I	II	III
+20	0,2072	0,2091	0,2172
+10	0,1101	0,1628	0,1563
0	0,0430	0,1099	0,0874
−10	0,0142	0,0603	0,0366
−20	0,0044	0,0258	0,0125

* I – $\widetilde{s}_{\text{конф}}$ Кастанье и др., II – Флори, III – идеальный ассоциированный раствор.

Выражение для энергии смешения Гиббса неидеального бинарного ассоциированного раствора в расчете на один брутто-моль смеси с учетом уравнения (V.202) можно записать в виде:

$$g^{M} = \sum_{l} \Delta H_l^{o} n_l - T \sum_{l} \Delta S_l^{o} n_l - T \tilde{n} \widetilde{s}_{\text{конф}} +$$

$$+ \tilde{n} k T \sum_{i=1}^{Q} x_i \ln \gamma_i , \qquad \text{(V.238)}$$

где ΔH_l^{o} и ΔS_l^{o} – соответственно стандартные энтальпия и энтропия реакции образования l-того ассоциата в расчете на один моль продукта, n_l – число ассоциатов l-того вида в одном брутто-моле раствора, $\tilde{n}$ – общее число молекулярных форм в одном брутто-моле бинарного раствора, которое оценивается с помощью выражения

$$\tilde{n} = 1/[1 + \sum_{l} (m_l + n_l - 1) y_{A_{m_l}B_{n_l}}], \qquad \text{(V.239)}$$

где $y_{A_{m_l}B_{n_l}}$ – мольная доля l-того ассоциата типа A_mB_n. Используя формально-математическую "гибкую" модель, последнее слагаемое в уравнении (V.238) можно аппроксимировать формулой [269]

$$g^{E} = RT \sum_{i=1}^{2} x_i \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j=1}^{Q} \varphi_k(T) (\alpha_{ij} +$$

$$+ \beta_{ij} y_j) y_i y_j + \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j>k}^{Q} \sum_{k>j}^{Q} \gamma_{ijk} y_i y_k , \qquad \text{(V.240)}$$

которая учитывает не только парные, но и тройные взаимодействия частиц, где подгоночные коэффициенты γ_{ijk} не зависят от температуры.

С помощью общеизвестных термодинамических взаимосвязей, на основании формул (V. 238) и (V. 240) получим следующие выражения для других термодинамических свойств неидеальных ассоциированных растворов в параметрическом виде:

$$\widetilde{h}^{M(E)} = \sum_{l} \Delta H_l^{o} n_l + \widetilde{n} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} (\alpha_{ij_1} + \beta_{ij_1} y_j) y_i y_j + \widetilde{n} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j>k}^{m} \sum_{k>j}^{m} \gamma_{ijk} y_i y_j y_k , \quad \text{(V. 241)}$$

$$\widetilde{s}^{M} = \sum_{l} \Delta S_l^{o} n_l + \widetilde{n} \widetilde{s}_{\text{конф}} + \widetilde{n} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} (\alpha_{ij_2} + \beta_{ij_2} y_j) y_i y_j . \quad \text{(V. 242)}$$

По определению, химический потенциал j-той молекулярной формы в растворе можно найти с помощью выражения

$$\mu_j^M = (\partial G^M / \partial n_j)_{T, p, n_{i \neq j}} . \quad \text{(V. 243)}$$

С учетом этого соотношения и других общеизвестных термодинамических взаимосвязей, используя выражение (V. 238), можно записать следующие формулы для парциальных мольных величин составляющей неидеального ассоциированного раствора:

$$\mu_p^M = -T \widetilde{s}_{p, \text{конф}} + 2 \sum_{k=1}^{2} \sum_{i=1}^{Q} [\alpha_{i\ pk} + (y_i/2 - y_p) \beta_{pik}] y_i \varphi_k(T) - \sum_{k=1}^{2} \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j=1}^{Q} (\alpha_{ijk} + 2 \beta_{ijk} y_j) y_i y_j \varphi_k(T) + \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j>i}^{Q} [\epsilon(i, p) \gamma_{pij} + \epsilon(p, i) \epsilon(j, p) \gamma_{ipj} + \epsilon(p, j) \gamma_{ijp}] y_i y_j - 2 \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j>1}^{Q} \sum_{k>j}^{Q} \gamma_{ijk} y_i y_j y_k - \sum_{l=3}^{Q} \delta(p, l) (\Delta H_l^{o} - T \Delta S_l^{o}); \quad \text{(V. 244)}$$

$$\widetilde{h}_p^{M(E)} = 2 \sum_{i=1}^{Q} [\alpha_{ip1} + (y_i/2 - y_p) \beta_{pi1}] y_i - \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j=1}^{Q} (\alpha_{ij1} + 2 \beta_{ij1} y_j) y_i y_j + \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j>i}^{Q} [\epsilon(i, p) \gamma_{pij} + \epsilon(p, i) \epsilon(j, p) \gamma_{ipj} + \epsilon(p, j) \gamma_{ijp}] y_i y_j - 2 \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j>i}^{Q} \sum_{k>j}^{Q} \gamma_{ijk} y_i y_j y_k - \sum_{l=3}^{m} \delta(p, l) \Delta H_l^{o}; \quad \text{(V. 245)}$$

$$\bar{s}_p^M = \bar{s}_{p,\,\text{конф}} + 2 \sum_{i=1}^{Q} [\alpha_{ip2} + (y_i/2 - y_p)\,\beta_{pi2}]\,y_i -$$

$$- \sum_{i=1}^{Q} \sum_{j=1}^{Q} (\alpha_{ij2} + 2\,\beta_{ij2}\,y_j)\,y_i\,y_j - \sum_{l=3}^{m} \delta\,(p, l)\,\Delta S_l^{\circ}, \qquad \text{(V. 246)}$$

где $\epsilon\,(i, j)\,\delta\,(i, j)$ – символ Кронекера,

$$\epsilon\,(i, p) = \begin{cases} 0 \text{ если } i \leqslant p, \\ 1 \text{ если } i > p; \end{cases} \qquad \text{(V. 247)}$$

$$\epsilon\,(p, i)\,\epsilon\,(j, p) = \begin{cases} 1 \text{ если } i < p < j, \\ 0 \text{ иначе;} \end{cases} \qquad \text{(V. 248)}$$

$$\delta\,(p, l) = \begin{cases} 1 \text{ если } p = l, \\ 0 \text{ иначе.} \end{cases} \qquad \text{(V. 249)}$$

В выражениях (V. 244) и (V. 246) величину $\bar{s}_{p,\,\text{конф}}$ рассчитывают на основе одного из трех подходов, рассмотренных выше. Таким образом, имеем

$$\bar{s}_{p,\,\text{конф}} = -R \ln y_p \qquad \text{(V. 250)}$$

для идеального ассоциированного раствора,

$$\bar{s}_{j,\,\text{конф}} = -R\,[\ln \frac{n_j}{n} + \frac{n - N}{n}] \quad (j = A_1,\ B_1), \qquad \text{(V. 251)}$$

$$\bar{s}_{l,\,\text{конф}} = -R\,[\ln \frac{(m+n)_l\,n_l}{n} + \frac{n - (m+n)_l\,N}{n}] \qquad \text{(V. 252)}$$

для атермического ассоциированного раствора, где индекс j относится к мономерным молекулам A_1 и B_1, индекс l принадлежит ассоциату

$$n = n_{A_1} + n_{B_1} + \sum_l (m + n)_l\,n_{A_{m_l}B_{n_l}}, \qquad \text{(V. 253)}$$

$$N = 1 - \sum_l (m_l + n_l - 1)\,n_{A_{m_l}B_{n_l}}. \qquad \text{(V. 254)}$$

Наконец, по модели, выдвинутой авторами работ [296 – 298], пригодной для описания бинарного раствора $A - B$, содержащего два сложных ассоциата типа $A_\alpha B_\beta$ и $A_\gamma B_\delta$, аналогичные соотношения для конфигурационной составляющей парциальных мольных энтропий смешения мономеров и ассоциатов в растворе можно записать следующим образом:

$$\bar{s}_{j,\,\text{конф}} = -R\,[\ln \frac{x_j}{1 - x_{A_\alpha B_\beta} - x_{A_\gamma B_\delta}} + \frac{1}{\alpha + \beta} \times$$

$$\times \ln \frac{x_{A_1} + x_{B_1} + (\gamma + \delta)\,x_{A_\gamma B_\delta}}{1 + (\alpha + \beta - 1)x_{A_\alpha B_\beta} + (\gamma + \delta - 1)x_{A_\gamma B_\delta}} +$$

$$+\frac{1}{\gamma+\delta}\ln\frac{1 \quad x_{A_\alpha B_\beta} - x_{A_\gamma B_\delta}}{x_{A_1} + x_{B_1} + (\gamma+\delta)x_{A_\gamma B_\delta}}] \quad (j = A_1,\ B_1) \qquad \text{(V. 255)}$$

$$\overline{s}_{A_\alpha B_\beta,\ \text{конф}} = -R\ln\frac{(\alpha+\beta)\,x_{A_\alpha B_\beta}}{1 + (\alpha+\beta-1)x_{A_\alpha B_\beta} + (\gamma+\delta-1)x_{A_\gamma B_\delta}} \qquad \text{(V. 256)}$$

$$\overline{s}_{A_\gamma B_\delta,\ \text{конф}} = -R[\ln\frac{(\gamma+\delta)\,x_{A_\gamma B_\delta}}{x_{A_1} + x_{B_1} + x_{A_\gamma B_\delta}(\gamma+\delta)}] -$$

$$-\frac{\gamma+\delta}{\alpha+\beta}\ln\frac{x_{A_1} + x_{B_1} + (\gamma+\delta)x_{A_\gamma B_\delta}}{1 + (\alpha+\beta-1)x_{A_\alpha B_\beta} + (\gamma+\delta-1)x_{A_\gamma B_\delta}}. \qquad \text{(V. 257)}$$

Глава VI
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. Строгие интегральные термодинамические уравнения кривых моновариантного равновесия в двойных системах с различным характером взаимодействия компонентов

Для вывода интегральных термодинамических уравнений кривых моновариантного равновесия в двухкомпонентных системах используют обычно три подхода.

Наиболее распространенный способ основан на условии равновесия Гиббса для гетерогенных систем [1], которое записывают в виде равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta;\quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta. \qquad \text{(VI. 1)}$$

Второй способ предусматривает представление условий (IV. 1) через термодинамические потенциалы фаз

$$G^\alpha - x_i^\alpha(\partial G/x_i)_{p,\ T}^\alpha = G^\beta - x_i^\beta(\partial G/x_i)_{p,\ T}^\beta, \qquad \text{(VI. 2)}$$

$$G^\alpha + (1 - x_i^\alpha)(\partial G/\partial x_i)_{p,\ T}^\alpha = G^\beta + (1 - x_i^\beta)(\partial G^\beta/\partial x_i)_{p,\ T}^\beta. \qquad \text{(VI. 3)}$$

Третий способ связан с использованием кривых равных значений G (более подробно см. [299]). При $x_i = x^\alpha = x^\beta$ на основании (VI. 2) можно записать:

$$G^\alpha - G^\beta = x_i[(\partial G/\partial x_i)_{p,\ T}^\alpha - (\partial G/\partial x_i)_{p,\ T}^\beta] \ldots . \qquad \text{(VI. 4)}$$

Учитывая соотношение (III. 22), получим

$$G^\alpha - G^\beta = 0,\quad G^\alpha = G^\beta. \qquad \text{(VI. 5)}$$

Кроме того, в отдельных случаях получить уравнение кривых моновариантного равновесия можно на основе дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса (см. [117]).

Системы с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Уравнения кривых моновариантного двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе можно представить через коэффициенты активности и термодинамические характеристики плавления компонентов на основе условия (IV. 1) в следующем виде:

$$RT \ln x_i^L \gamma_i^L - RT \ln x_i^S \gamma_i^S = \mu_i^{oS}(T) - \mu_i^{oL}(T) \ldots, \qquad \text{(VI. 6)}$$

где $\mu_i^o(T)$ – стандартный химический потенциал i-того компонента при температуре двухфазного равновесия.

Разность стандартных химических потенциалов компонентов при температуре T, согласно работе [232], можно записать в виде:

$$\Delta \mu_i^o(T) = \Delta S_{m,i}^o(T_{m,i}^o)(T - T_{m,i}^o) + \int_T^{T_{m,i}^o} \Delta c_{p,i}^{S\to L}(T)\, \mathrm{d}T - T \int_T^{T_{m,i}^o} \frac{\Delta c_{p,i}^{S\to L}(T)}{T}\, \mathrm{d}T, \qquad \text{(VI. 7)}$$

где $\Delta c_{p,i}^{S\to L}(T)$ – разность изобарных теплоемкостей i-того компонента в жидкой и твердой фазе.

$$\Delta c_{p,i}^{S\to L}(T) = c_{p_i}^L(T) - c_{p,i}^S(T).$$

После подстановки выражения (VI. 7) в уравнение (VI. 6) окончательно получим:

$$RT \ln x_i^L \gamma_i^L - RT \ln x_i^S \gamma_i^S = \Delta S_{i,m}^o(T_{i,m}^o)(T - T_{i,m}^o) + \int_T^{T_{i,m}^o} \Delta c_{p,i}^{S\to L}(T)\, \mathrm{d}T - T \int_T^{T_{i,m}^o} \frac{\Delta c_{p,i}^{S\to L}(T)}{T}\, \mathrm{d}T \ldots . \qquad \text{(VI. 8)}$$

В системах с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии эти уравнения справедливы во всем интервале концентраций. В системах с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (эвтектического либо перитектического типа) эти уравнения строго применимы только к растворителю, поскольку в данном случае стандартное состояние растворенного компонента, например B в A, не эквивалентно состоянию чистого B.

Для растворенного компонента B правую часть соотношения (VI. 6) в общем случае следует записать в виде:

$$\Delta \mu_B^*(T) = \mu_B^{oS}(T) - \mu_B^{oL}(T) + (\mu_B^{oS} - \mu_B^{o\alpha}), \qquad \text{(VI. 9)}$$

где μ_B^{oS} – стандартный химический потенциал компонента B в твердой фазе, которая имеет структуру чистого B; $\mu_B^{o\alpha}$ – стандартный химический потенциал компонента B в твердой фазе со структурой вещества A.

Исключение могут составлять системы с ограниченной растворимостью, образованные изоморфными компонентами, когда $\mu_B^{oS} - \mu_B^{o\alpha} = 0$.

Системы с точечными промежуточными фазами

Общую форму интегрального уравнения кривой моновариантного равновесия, отвечающего первичной кристаллизации фазы практически постоянного состава x^S на основе конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n, нельзя получить непосредственно из условий равновесия фаз (VI. 1), так как парциальные термодинамические функции компонентов в области гомогенности "точечной" фазы не определены. При выводе указанного соотношения в научной литературе описаны два подхода, которые приводят к итоговым эквивалентным уравнениям кривой ликвидуса промежуточной фазы $(A_{x_A^S} B_{x_B^S})^S$, отличающимся по форме.

Остановимся более подробно на этих подходах и представим интегральные термодинамические уравнения кривой ликвидуса промежуточной фазы практически постоянного состава. Из дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса вытекает общее термодинамическое выражение, которое описывает кривую ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения в дифференциальной форме [300]. Это соотношение адекватно уравнению Пригожина и Дефэя [4], полученному на основе функции химического сродства. Такой факт подчеркивает общность подхода к анализу гетерогенных равновесий на основе уравнения Ван-дер-Ваальса и дает основание считать вытекающее из него выражение вполне строгим.

Конкретное решение дифференциального уравнения кривой ликвидуса промежуточной фазы A_mB_n, отличающейся пренебрежимо малой областью гомогенности, путем его прямого интегрирования с привлечением идеальной и регулярной модели для описания термодинамических свойств фаз, было рассмотрено нами в работах [300, 301].

При этом наметился общий подход к получению интегральной формы уравнения кривой ликвидуса промежуточной фазы типа соединения A_mB_n в двухкомпонентной системе, записанной через коэффициенты активности жидких компонентов. Общее решение дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса приводит к частному при термодинамическом описании кривых ликвидуса в системах рассматриваемого типа на основе конкретных моделей растворов.

Рассмотрим двухкомпонентную двухфазную систему с промежуточной фазой $(A_{x_A^S} B_{x_B^S})^S$ при условии p = const. Пусть T и x_B – независимые переменные, определяющие состояние данной системы. Для рассматриваемого случая дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)_p^L = - \frac{(x_B^S - x_B^L)(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^L}{S^S - S^L - (x_B^S - x_B^L)(\partial S/\partial x_B)_{p,\,T}^L}, \qquad \text{(VI. 10)}$$

где знаменатель выражения в правой части (VI. 10) представляет собой изменение энтропии системы при изотермо-изобарическом процессе образования одного моля твердой фазы из бесконечно большого количества жидкой

$$S^{L\to S} = S^S - S^L - (x_B^S - x_B^L)\,(\partial S/\partial x_B)_{p,\,T}^L . \qquad \text{(VI. 11)}$$

Принимая во внимание уравнение

$$x_B^S x_A^L - x_B^L x_A^S = x_B^S - x_B^L \qquad \text{(VI. 12)}$$

и соотношение

$$(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^L = (\partial \mu_B/\partial x_B)_{p,\,T}^L \quad (1 - x_B^L)^{-1}, \qquad \text{(VI. 13)}$$

преобразуем дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса (VI. 10) к виду:

$$(\frac{\partial T}{\partial x_B})_p^L = -(1 - x_B^S)(\frac{x_B^S}{1 - x_B^S} -$$

$$- \frac{x_B^L}{1 - x_B^L})\,(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B})_{p,\,T}^L / \Delta S^{L\to S}. \qquad \text{(VI. 14)}$$

После разделения переменных в уравнении (VI. 14) найдем

$$-\Delta S^{L\to S}\,\mathrm{d}\,T = x_B^S(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B})_{p,\,T}^L\,\mathrm{d}\,x_B^L -$$

$$- [x_A^S x_B^L/(1 - x_B^L)]\,(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B})_{p,\,T}^L\,\mathrm{d}\,x_B^L . \qquad \text{(VI. 15)}$$

С учетом выражения Гиббса – Дюгема можем записать

$$(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B})_{p,\,T} = -\frac{1 - x_B}{x_B}\,(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_B})_{p,\,T} . \qquad \text{(VI . 16)}$$

После подстановки производной $(\partial \mu_B/\partial x_B)_{p,\,T}$ из выражения (VI. 16) в уравнение (VI. 15) получим

$$-\Delta S^{L\to S}\,\mathrm{d}\,T = x_A^S(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_B})_{p,\,T}^L\,\mathrm{d}\,x_B^L + x_B^S(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B})^L\,\mathrm{d}\,x_B^L . \qquad \text{(VI. 17)}$$

Согласно работе [4], для "точечной" фазы величину $\Delta S^{L\to S}$ можно оценить по формуле

$$\Delta S^{ls\to S}(T) = -\Delta S^{\circ}_{m,\,A x_A^S B x_B^S} + RT\left\{x_A^S(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T})_{p,\,x} + \right.$$

$$\left. + x_B^S(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T})_{p,\,x}\right\} . \qquad \text{(VI. 18)}$$

С учетом этой формулы выражение (VI. 16) можно переписать в виде

$$\Delta S^{\circ}_{m,\,A x_A^S B x_B^S}\,\mathrm{d}\,T = x_A^S\,\mathrm{d}\,\mu_A^L + x_B^S\,\mathrm{d}\,\mu_B^L , \qquad \text{(VI. 19)}$$

где $\Delta S^{\circ}_{m,\,A x_A^S B x_B^S}$ – атомная энтропия плавления промежуточной фа-

зы при $T < T^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}$.

Согласно формуле (I. 117) величина $\Delta S^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}$ при температуре $T < T^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}$ определится из выражения

$$\Delta S^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}(T) = \Delta S^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}(T^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}) + \int_{T^{\circ}_{m,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}}^{T} \Delta c^{L \to S}_{p,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}\, \mathrm{d} \ln T, \qquad \text{(VI. 20)}$$

где $\Delta c^{L \to S}_{p,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}$ – разность теплоемкостей $A_{x^{S}_{A}} B_{x^{S}_{B}}$ в твердом и жидком состоянии

$$\Delta c^{L \to S}_{p,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}} = c^{\circ S}_{p,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}} - c^{\circ L}_{p,\, A x^{S}_{A} B x^{S}_{B}}. \qquad \text{(VI. 21)}$$

В рассматриваемой задаче вследствие малой протяженности области гомогенности промежуточной фазы на основе соединения можно приближенно принять

$$x^{S}_{A} \approx \frac{m}{m+n}, \quad x^{S}_{B} \approx \frac{n}{m+n}. \qquad \text{(VI. 22)}$$

Интегрируя уравнение (VI. 19) от точки плавления соединения до какой-либо точки на кривой ликвидуса, с учетом выражения (VI. 20) получим

$$RT\left[m \ln \frac{\gamma^{L}_{A}(1 - x^{L}_{B})}{\gamma'^{L}_{A}\,(m/m+n)} + n \ln \frac{\gamma^{L}_{B}\, x^{L}_{B}}{\gamma'^{L}_{B}\,(n/m+n)}\right] =$$

$$= -\Delta S^{\circ}_{m,\, A_m B_n}(T^{\circ}_{m,\, A_m B_n} - T) +$$

$$+ \int_{T^{\circ}_{m,\, A_m B_n}}^{T} \left[\int_{T^{\circ}_{m,\, A_m B_n}}^{T} \Delta c^{L \to S}_{p,\, A_m B_n}\, \mathrm{d} \ln T\right] \mathrm{d}\, T, \qquad \text{(VI. 23)}$$

где индекс "штрих" при γ_i относится к составу конгруэнтно плавящегося соединения $A_m B_n$.

В соответствии с работой [302] правую часть уравнения (VI. 23) можно представить в другой, наиболее часто употребляемой форме:

$$-\Delta S^{\circ}_{m,\, A_m B_n}(T^{\circ}_{m,\, A_m B_n} - T) + \int_{T^{\circ}_{m,\, A_m B_n}}^{T} \times$$

$$\times \left[\int_{T^{\circ}_{m,\, A_m B_n}}^{T} \Delta c^{L \to S}_{p,\, A_m B_n}\, \mathrm{d} \ln T\right] \mathrm{d}\, T = -\Delta S^{\circ}_{m,\, A_m B_n}(T^{\circ}_{m,\, A_m B_n} -$$

$$- T) + \int_{T^{\circ}_{m, A_mB_n}}^{T} \Delta c^{L\to S}_{p, A_mB_n} \, \mathrm{d}T -$$

$$- T \int_{T^{\circ}_{m, A_mB_n}}^{T} \Delta c^{L\to S}_{p, A_mB_n} \, \mathrm{d}\ln T. \qquad \text{(VI. 24)}$$

Перепишем выражение (VI. 23) в окончательном виде

$$RT\left[m \ln \frac{\gamma^L_A (1 - x^L_B)}{\gamma'^L_A (m/m+n)} + n \ln \frac{\gamma^L_B x^L_B}{\gamma'^L_B (n/n+m)}\right] =$$

$$= \Delta S^{\circ}_{m, A_mB_n} (T - T^{\circ}_{m, A_mB_n}) + \int_{T^{\circ}_{m, A_mB_n}}^{T} \Delta c^{L\to S}_{p, A_mB_n} \, \mathrm{d}T -$$

$$- T \int_{T^{\circ}_{m, A_mB_n}}^{T} \Delta c^{L\to S}_{p, A_mB_n} \, \mathrm{d}\ln T. \qquad \text{(VI. 25)}$$

Эта формула является общей интегральной формой уравнения кривой ликвидуса, отвечающего первичной кристаллизации точечной фазы на основе конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n. Ее вывод на основе решения дифференциального уравнения (VI. 14), представленный здесь, – термодинамически строгий, если не считать принятого приближения (VI. 22), которое достаточно хорошо соблюдается на опыте. Вполне очевидно, что уравнение (VI. 25) может служить основой для вывода конкретных форм выражений кривой ликвидуса "точечной" промежуточной фазы A_mB_n на основе различных моделей, описывающих температурно-концентрационную зависимость термодинамических свойств сплавов.

Уравнение кривой ликвидуса промежуточной фазы практически постоянного состава типа A_mB_n можно получить в другой форме, составив из условий равновесия фаз (VI. 1) одно уравнение, в которое войдут измеряемые термодинамические свойства химического соединения A_mB_n. Такие общие термодинамические соотношения получены в работах Р. Бребрика (см. [117, 304]).

Используя результаты этих работ, получим уравнение кривой ликвидуса промежуточной фазы практически постоянного состава на основе соединения A_mB_n, устанавливающее непосредственную взаимосвязь между термодинамическими свойствами жидкого сплава и твердого соединения A_mB_n.

Умножив первое уравнение из формулы (VI. 1) на x^S_A, а второе на x^S_B и сложив их, получим

$$(1 - x^S_B)\,\mu^L_A + x^S_B\,\mu^L_B = (1 - x^S_B)\,\mu^S_B + x^S_B\,\mu^S_B\,. \qquad \text{(VI. 26)}$$

Запишем выражение для химических потенциалов компонентов в жидкой фазе в развернутом виде

$$\mu^L_A = \mu^{\circ L}_A + RT \ln \gamma^L_A (1 - x^L_B)\,, \qquad \text{(VI. 27)}$$

$$\mu_B^L = \mu_B^{\circ L} + RT \ln \gamma_B^L x_B^L .$$

Подставив эти выражения в уравнение (VI. 26), получим

$$x_A^S RT \ln [\gamma_A^L (1 - x_B^L)] + x_B^S RT \ln \gamma_B^L x_B^L =$$

$$= (1 - x_B^S)(\mu_A^S - \mu_A^{\circ L}) + x_B^S(\mu_B^S - \mu_B^{\circ L}) . \qquad \text{(VI. 28)}$$

По условию рассмотрения область гомогенности соединения $A_m B_n$ близка к составу $x_B^S \approx n/(m + n)$. Считая, что чистые жидкие компоненты A и B находятся в стандартном состоянии, правую часть соотношения (VI. 28) можно рассматривать как энергию Гиббса реакции образования твердого соединения $A_m B_n$ из жидких компонентов A и B по уравнению

$$m A^L + n B^L \rightleftharpoons (A_m B_n)^S . \qquad \text{(VI. 29)}$$

При этом выражение (VI. 28) примет вид

$$\Delta G_f^S(T) - \alpha T = RT \sum_{i=1}^{2} x_i^S \ln \gamma_i^L , \qquad \text{(VI. 30)}$$

где

$$\alpha = R \left[\frac{m}{m+n} \ln (1 - x_B^L) + \frac{n}{m+n} \ln x_B^L\right] , \qquad \text{(VI. 31)}$$

где ΔG_f^S – энергия Гиббса реакции образования твердого соединения $A_m B_n$ из жидких компонентов A и B при температуре $T < T_{m,\, A_m B_n}^{\circ}$.

Выразив $\Delta G_f^S(T)$ через энтальпию и энтропию реакции (VI. 29) будем иметь:

$$\Delta G_f^S(T) = \Delta H_f^S(T) - T \Delta S_f^S(T) . \qquad \text{(VI. 32)}$$

Перепишем (VI. 30) с учетом (VI. 32)

$$\Delta H_f^S(T) - T [\Delta S_f^S(T) + \alpha] = RT \sum_{i=1}^{2} x_i^S \ln \gamma_i^L . \qquad \text{(VI. 33)}$$

Покажем далее, что это выражение впервые полученное Бребриком [233], по-существу, идентично интегральной форме полученного нами ранее уравнения кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения вида (VI. 25).

Энергия Гиббса при образовании жидкого раствора стехиометрического состава определится следующим образом

$$\Delta G_f'^{\,L}(T) = m R T \ln [\gamma_A'^{\,L}\, m/(m + n)] +$$

$$+ n R T \ln [\gamma_B'^{\,L}\, n/(m + n)] . \qquad \text{(VI. 34)}$$

Очевидно, что величины $\Delta G_f^S(T)$ и $\Delta G_f'^{L}(T)$ при $T < T_{m,\, A_m B_n}^{\circ}$ связаны между собой соотношением

$$\Delta G_f^S(T) = \Delta G_f'^{\,L}(T) - \Delta G_{m,\, A_m B_n}^{\circ}(T) , \qquad \text{(VI. 35)}$$

где $\Delta G_{m,\, A_m B_n}^{\circ}(T)$ – изменение энергии Гиббса при неравновесном плавлении $(A_m B_n)^S$.

При температуре $T < T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}$ можно показать, что

$$\Delta G^{\circ}_{m,\,A_mB_n}(T) = \Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n}(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - T) +$$

$$+ \int_{T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}^{T} \Delta c_{p,\,A_mB_n}^{\circ(L\to S)}\, \mathrm{d}\,T - T \int_{T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}^{T} \times$$

$$\times\ \Delta c_{p,\,A_mB_n}^{\circ(L\to S)}\, \mathrm{d}\ln T. \qquad \text{(VI. 36)}$$

Отсюда, подставив в формулу (V. 33) выражения (VI. 34)– (VI. 36) получим уравнение кривой ликвидуса промежуточной "точечной" фазы вида (VI. 25).

Приведенные выше термодинамические соотношения для систем с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями в принципе можно использовать и для анализа систем с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами с пренебрежимо малой растворимостью в них компонентов в твердом состоянии.

На рис. 62 схематически показана диаграмма состояния двойной системы с каскадом перитектических превращений, в результате которых образуются химические соединения различного состава. Из этого рисунка следует, что в общем случае для таких систем процесс инконгруэнтного плавления можно представить в виде следующей перитектической реакции:

$$(A_mB_n)^S \rightleftharpoons L_p + (A_kB_l)^S, \qquad \text{(VI. 37)}$$

где L_p – расплав состава p (точка p на рис. 62), насыщенный одновременно относительно кристаллов A_mB_n и A_kB_l.

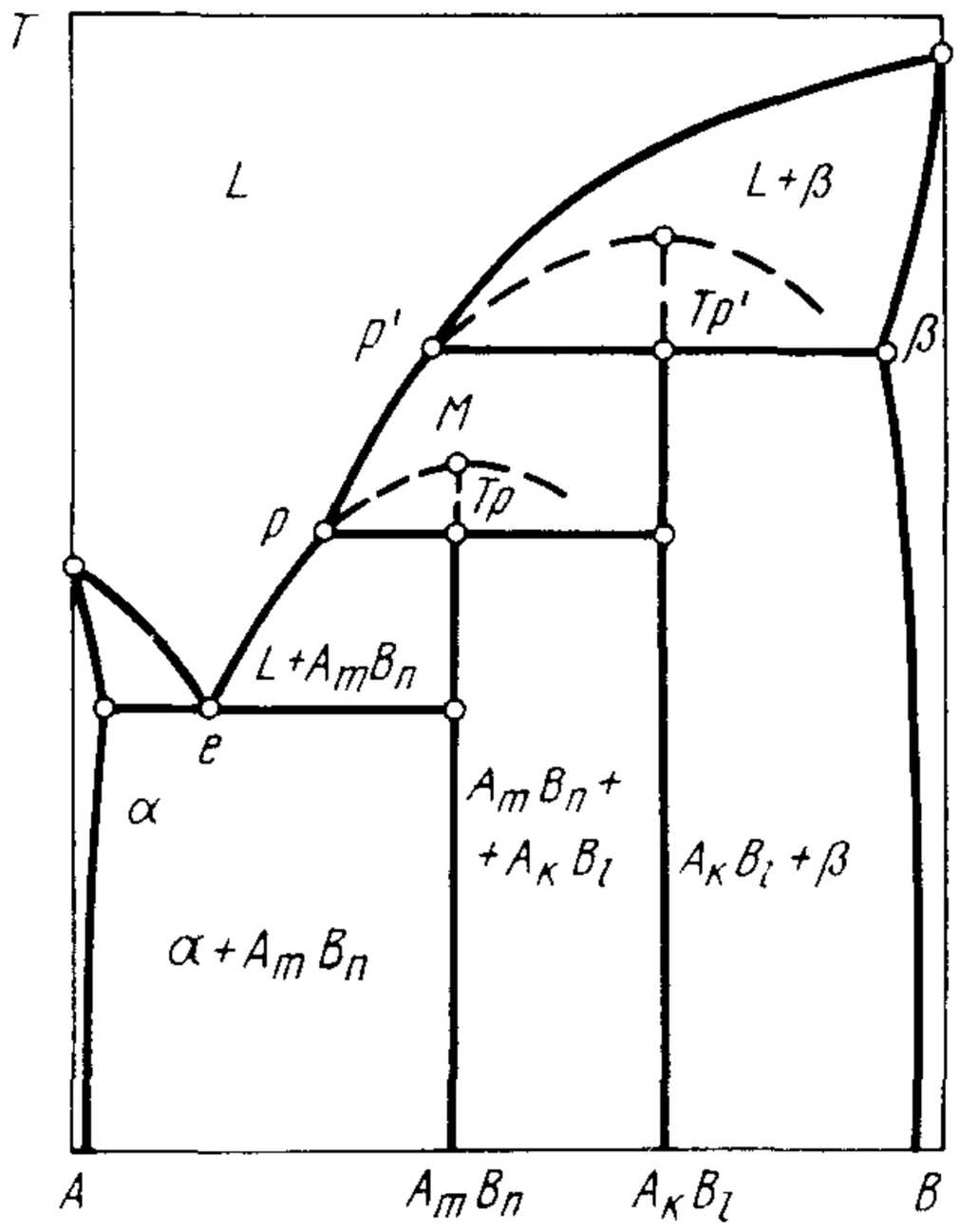


Рис. 62. Принципиальная схема диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимися соединениями A_mB_n и A_kB_l

Если пренебречь ролью давления, что типично для конденсированных систем, то трехфазное равновесие (VI. 37), как показано в гл. III, будет нонвариантным.

Строго термодинамическое описание кривой ликвидуса в системе с каскадом инконгруэнтно плавящихся соединений в литературе отсутствует.

Отдельные участки кривой, отвечающие первичной кристаллизации инконгруэнтно плавящихся соединений с узкой областью гомогенности, можно описать с помощью уравнения Бребрика (VI. 33). В приложении к инконгруэнтным соединениям оно остается таким же строгим, как и для конгруэнтно плавящихся соединений, поскольку в него не входят термодинамические характеристики, характеризующие собственно процесс плавления соединения. Однако для термодинамического анализа кривой ликвидуса в системе типа показанной на рис. 62 уравнение Бребрика ненаглядно, так как оно описывает не только физически реализуемый ликвидус (например, *ep* рис. 62), но также и гипотетический участок *pM*. Следовательно, уравнение Бребрика не учитывает к переходу через перитектическую горизонталь и не выявляет физико-химической сущности инконгруэнтного плавления, приводящего к появлению совершенно нового вида двухфазного равновесия, включающего твердую фазу иного состава и природы, чем соединение A_mB_n.

Подход к решению задачи на основе уравнения (VI. 25) требует знания таких характеристик, как теплота и температура плавления соединения. Понятно, что в случае инконгруэнтного плавления эти характеристики физически нереальны. Попытка [305] преодолеть эту трудность расчетом гипотетических величин на основе экспериментально определяемой энтальпии перитектического превращения и привлечения модели регулярного раствора, на наш взгляд, неудачна, поскольку полученный результат включает в себя член $[mn/(m + n)]\,\omega^L$, который представляет собой теплоту смешения при образовании физически несуществующего жидкого регулярного раствора состава $n/(m + n)$. Кроме того, авторы допускают равенство энергий смешения компонентов для указанного несуществующего раствора и для реального расплава, L_p, что, конечно, необоснованно. По этим причинам результат работы [205] нельзя считать достаточно корректным с физико-химической точки зрения.

Системы с расслаиванием

На основе уравнений (VI. 1) можно получить выражение описывающее кривую моновариантного равновесия в расслаивающихся системах. Этот вид равновесия наблюдается в системах монотектического и синтектического типа (см. рис. 25), либо при разрыве растворимости в системах с непрерывным рядом твердых растворов (рис. 19). Условие равновесия (VI. 1) для рассматриваемого случая можно представить в следующем виде

$$\mu_1^{\alpha_1} = \mu_1^{\alpha_2}; \quad \mu_2^{\alpha_1} = \mu_2^{\alpha_2}. \qquad \text{(VI. 38)}$$

Раскрывая выражения для химических потенциалов найдем

$$RT \ln x_i^{\alpha_1} \gamma_i^{\alpha_1} - RT \ln x_i^{\alpha_2} \gamma_i^{\alpha_2} = \mu_i^{o\alpha_1}(T) - \mu_i^{o\alpha_2}(T). \qquad \text{(VI. 39)}$$

Так как стандартное состояние i-того компонента в фазах α_1 и α_2 одно и то же, уравнение (VI. 29) принимает вид:

$$RT \ln x_i^{\alpha_1} \gamma_i^{\alpha_1} - RT \ln x_i^{\alpha_2} \gamma_i^{\alpha_2} = 0. \qquad \text{(VI. 40)}$$

Это соотношение является аналитическим выражением кривых моновариантного равновесия в системах с расслаиванием.

2. Анализ кривых фазовых равновесий в двухкомпонентных системах на основе теории идеальных растворов

Использование модели идеального раствора позволяет получить термодинамические выражения кривых ликвидуса прямым интегрированием уравнения Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим двухкомпонентную двухфазную систему при постоянном давлении, в которой компоненты образуют непрерывный ряд идеальных жидких растворов и имеют пренебрежимо малую растворимость в твердой фазе.

Выберем T и x_2 в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы.

Запишем теперь дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для равновесия между идеальным жидким раствором и твердым компонентом *1*. Учитывая, что в этом случае $x_1^S = 1$, $x_2^S = 0$, это уравнение можно представить в форме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_p^L = \frac{x_2^L (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{p,\,T}^L}{S_1^{o S} - S^L + x_2^L (\partial S / \partial x_2)_{p,\,T}^L}, \qquad \text{(VI. 41)}$$

где x_2^L — мольная доля компонента B в насыщенном растворе.

Принимая во внимание, что жидкая фаза идеальна, с помощью соотношения

$$S^L = S_1^{oL} x_1 + S_2^{oL} x_2 \qquad \text{(VI. 42)}$$

и уравнения (VI. 13) выражение (VI. 41) легко преобразовать к виду

$$[\Delta H_{1,\,m}^o(T)]\, \mathrm{d}(1/T) = -\mathrm{d} \ln x_1^L, \qquad \text{(VI. 43)}$$

где $\Delta H_{1,\,m}^o(T)$ — теплота плавления первого компонента при температуре T.

Интегрируя уравнение (VI. 43) от температуры плавления первого компонента до некоторой температуры T, получим

$$RT \ln x_1^L = -\Delta H_{1,\,m}^o (1 - T/T_{1,\,m}^o) + \int_T^{T_{1,\,m}^o} \times$$

$$\times \left[\int_T^{T_{1,\,m}^o} \Delta c_{p,\,1}^o \, \mathrm{d} \ln T \right] \mathrm{d} T, \qquad \text{(VI. 44)}$$

где $\Delta c^{\circ}_{p,\,1}$ — разность теплоемкостей первого компонента в твердом и жидком состояниях.

Конкретный вид уравнения (VI. 44) зависит от способа получения. Известны еще по крайней мере две другие формы уравнений кривой ликвидуса в бинарных простых эвтектических системах, полученные методом циклов и интегрированием функции Планка G/T.

В работе [302] доказана эквивалентность всех трех форм и показано, что порядок интегрирования в интеграле, стоящем в правой части выражения (VI. 44), изменять нельзя.

Таким образом, уравнение (VI. 44) определяет кривую первичной кристаллизации первого компонента, если раствор идеален и твердые растворы не образуются. Разность теплоемкостей в твердом и жидком состоянии $\Delta c^{\circ}_{p,\,1}$ в общем случае зависит от температуры. При $\Delta c_{p,\,1} = 0$

$$-\ln x_1^L = (\Delta H^{\circ}_{1,\,m}/R)\,(1/T - 1/T^{\circ}_{1,\,m})\,. \qquad \text{(VI. 45)}$$

Аналогичное соотношение можно записать для кривой первичной кристаллизации второго компонента

$$-\ln x_2^L = (\Delta H^{\circ}_{2,\,m}/R)\,(1/T - 1/T^{\circ}_{2,\,m})\,. \qquad \text{(VI. 46)}$$

Уравнения вида (VI. 45) и (VI. 46) в такой форме были предложены И.Ф. Шредером (см. [117]) для определения растворимости малорастворимых веществ (предельно разбавленные растворы).

Логарифмикой Шредера широко пользуются при расчетах теплот плавлений индивидуальных веществ на основании данных по фазовому равновесию в системах эвтектического типа при условии подтверждения идеальности раствора каким-либо косвенным методом.

Если отложить логарифм мольной доли растворенного вещества в зависимости от $1/T$, то при соблюдении условий (VI. 45) или (VI. 46) график окажется прямой линией, наклон которой дает значение теплоты плавления растворителя, а точка, соответствующая на графике мольной доле $x_i = 1$, температуру плавления i-того компонента.

В тех случаях, когда $\Delta H^{\circ}_{i,\,m}(T)$ зависит от температуры, полезнее строить график $\ln x_i^L$ в функции от $\ln (T/T^{\circ}_{i,\,m})$ [117, 190].

Необходимо, разумеется, помнить, что уравнения вида (VI. 45) или (VI. 46) применимы только к идеальным растворам и даже для них являются приближенными.

Используя соотношение (VI. 45), покажем также, что форма кривой кристаллизации вблизи ординат чистых компонентов позволяет при отсутствии калориметрических данных распознавать соединения с низкой энтропией плавления.

Перепишем уравнение (VI. 45) в виде

$$T = \Delta H^{\circ}_{i,\,m} / (\Delta S^{\circ}_{i,\,m} - R \ln x_i^L)\,. \qquad \text{(VI. 47)}$$

Двойное дифференцирование этого уравнения по x_i приводит к выражению

$$(\partial^2 T/\partial x_i^2)_p = \frac{\Delta H^{\circ}_{i,\,m}\, R}{(\Delta S^{\circ}_{i,\,m} - R \ln x_i^L)^2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{2R}{\Delta S^{\circ}_{i,\,m} - R \ln x_i^L} - 1 \right\} \frac{1}{x_i^2}. \qquad \text{(VI. 48)}$$

Знак этой производной, определяющий кривизну линии ликвидуса, зависит от знака выражения:

$$2R - \Delta S^{\circ}_{i,\,m} + R \ln x_i^L. \qquad \text{(VI. 49)}$$

Очевидно, что в области, прилегающей к началу кривой, т.е. при $x_i^L \to 1$,

$$(\partial^2 T/\partial x_i^2)_p < 0, \quad \Delta S^{\circ}_{i,\,m} > 2R; \qquad \text{(VI. 50)}$$

$$(\partial^2 T/\partial x_i^2)_p > 0, \quad \Delta S^{\circ}_{i,\,m} < 2R. \qquad \text{(VI. 51)}$$

Оба случая схематически изображены на рис. 63. Первому из них соответствует энтропия плавления растворителя в точке плавления больше, чем $2R$, второму – меньше.

Представляет интерес проанализировать, например, уравнение (VI. 45) при $x_2^L \to 0$. В этом случае $\ln(1 - x_2^L)$ можно заменить просто на $-x_2^L$. Тогда соотношение (VI. 45) преобразуется к виду:

$$T - T^{\circ}_{1,\,m} = -(R\, T^{\circ}_{1,\,m}\, T/\Delta H^{\circ}_{1,\,m})\, x_2^L, \qquad \text{(VI. 52)}$$

или приближенно

$$T - T^{\circ}_{1,\,m} = -(R\, T^{\circ 2}_{1,\,m}/\Delta H^{\circ}_{1,\,m})\, x_2^L < 0. \qquad \text{(VI. 53)}$$

Соотношение (VI. 53) выражает известный закон понижения температуры замерзания Вант-Гоффа.

Теория идеальных растворов в приложении к жидкому и твердому растворам дает возможность описать только диаграмму состояния типа "сигара", схематически показанную на рис. 18.

Пусть компоненты образуют идеальные растворы в жидком и в твердом состоянии. Выберем T и x_2 как независимые переменные.

Легко убедиться, принимая во внимание соотношения (IV. 3), (VI. 13) и (VI. 42), что для рассматриваемого случая дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_p^L = -\frac{RT^2}{(\Delta H^{\circ}_{1,\,m}\, x_1^S + \Delta H^{\circ}_{2,\,m}\, x_2^S)} \frac{x_2^S - x_2^L}{x_1^L\, x_2^L}, \qquad \text{(VI. 54)}$$

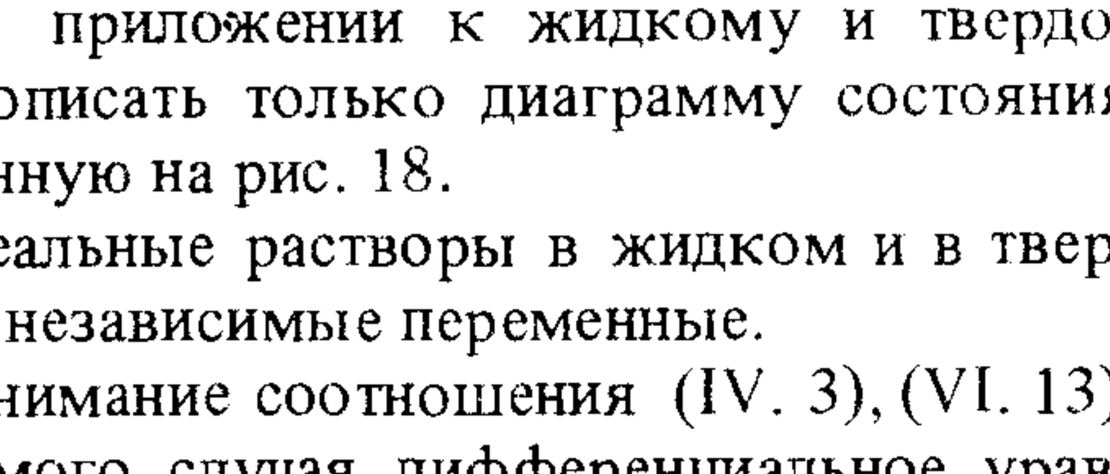


Рис. 63. Характер кривых ликвидуса вблизи ординат компонентов:
а – $\Delta S^{\circ}_{1,\,m} > 2R$; *б* – $\Delta S^{\circ}_{1,\,m} < 2R$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_p^S = -\frac{RT^2}{(\Delta H^{\circ}_{1,m}\, x_1^L + \Delta H^{\circ}_{2,m}\, x_2^L)} \frac{x_2^L - x_2^S}{x_1^S\, x_2^S} \quad . \qquad \text{(VI. 55)}$$

Преобразуем соотношения (VI. 54) и (VI. 55) к виду, удобному для интегрирования:

$$(x_1^L\, x_1^S\, \Delta H^{\circ}_{1,m} - x_1^L\, x_1^S\, \Delta H^{\circ}_{2,m} + x_1^L\, \Delta H^{\circ}_{2,m})\, \mathrm{d}\, T =$$

$$= -(x_2^S - x_2^L)\, RT^2\, \mathrm{d} \ln x_2^L, \qquad \text{(VI. 56)}$$

$$(x_1^L\, x_1^S\, \Delta H^{\circ}_{1,m} - x_1^L\, x_1^S\, \Delta H^{\circ}_{2,m} + x_1^S\, \Delta H^{\circ}_{2,m}) =$$

$$= -(x_2^L - x_2^S)\, RT^2\, \mathrm{d} \ln x_2^S\, . \qquad \text{(VI. 57)}$$

Вычитая (VI. 56) из (VI. 57), получим

$$(x_1^S - x_1^L)\, \Delta H^{\circ}_{2,m}\, \mathrm{d}\, T = -(x_2^L - x_2^S)\, RT^2 (\mathrm{d} \ln x_2^S - \mathrm{d} \ln x_2^L)\, . \qquad \text{(VI. 58)}$$

Учитывая, что $x_1^S - x_1^L = x_2^L - x_2^S$, выражение (VI. 58) можно привести к виду:

$$\frac{\mathrm{d} \ln (x_2^S/x_2^L)}{\mathrm{d}(1/T)} = \frac{\Delta H^{\circ}_{2,m}(T)}{R}\, . \qquad \text{(VI. 59)}$$

Аналогично можно также получить

$$\frac{\mathrm{d} \ln (x_1^S/x_1^L)}{\mathrm{d}(1/T)} = \frac{\Delta H^{\circ}_{1,m}(T)}{R}\, . \qquad \text{(VI. 60)}$$

В выражениях (VI. 59) и (VI. 60) под величиной $\Delta H^{\circ}_{i,m}(T)$ следует понимать теплоту плавления i-того компонента при данной температуре T. Интегрируя уравнение (VI. 59) от $T^{\circ}_{2,m}$ до T при условии, что $\Delta H^{\circ}_{2,m}$ не зависит от температуры, получим

$$x_2^S/x_2^L = \exp\, [(\Delta H^{\circ}_{2,m}/R)\, (1/T^{\circ}_{2,m} - 1/T)]\, . \qquad \text{(VI. 61)}$$

Аналогичное уравнение получим на основании выражения (VI. 60)

$$x_1^S/x_1^L = \exp\, -\, [(\Delta H^{\circ}_{1,m}/R)\, (1/T^{\circ}_{1,m} - 1/T)]\, . \qquad \text{(VI. 62)}$$

Перепишем его в форме

$$(1 - x_2^S)\, /\, (1 - x_2^L) = \exp\, -\, [(\Delta H^{\circ}_{1,m}/R)\, (1/T^{\circ}_{1,m} - 1/T)]\, . \qquad \text{(VI. 63)}$$

Введя обозначения

$$\lambda_1 = (\Delta H^{\circ}_{1,m}/R)\, (1/T^{\circ}_{1,m} - 1/T)\, , \qquad \text{(VI. 64)}$$

$$-\lambda_2 = (\Delta H^{\circ}_{2,m}/R)\, (1/T^{\circ}_{2,m} - 1/T) \qquad \text{(VI. 65)}$$

и решая совместно уравнения (VI. 61) и (VI. 63), получим для линии ликвидуса

$$x_2^L = (e^{-\lambda_1} - 1)\, /\, (e^{-\lambda_1} - e^{\lambda_2}) \qquad \text{(VI. 66)}$$

и для линии солидуса

$$x_2^S = (e^{-\lambda_1} - 1)\, /\, (e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)} - 1)\, . \qquad \text{(VI. 67)}$$

Соотношения (VI. 66) и (VI. 67) были получены Ван Лааром и могут быть применены, в частности, для расчета кривых ликвидуса и солидуса в идеальных системах, образующих непрерывные ряды твердых и жидких растворов.

Особенно простой случай, когда температуры плавления и теплоты плавления обоих компонентов почти одинаковы. При этих условиях после решения уравнений (VI. 61) и (VI. 63) получим $x_2^L = x_2^S$ и $-\lambda_1 = \lambda_2$.

На основе выражений (VI. 64) и (VI. 65) легко убедиться, что последнее равенство возможно, если $T = T_m^\circ$, т.е. в этом случае кривые ликвидуса и солидуса совпадают, вырождаясь в одну горизонтальную прямую. Н.С. Курнаков [128] указывает, что примерами систем с такого рода диаграммой состояния служат системы, компоненты которых являются левыми и правыми оптическими изомерами.

Рассмотрим двухкомпонентную двухфазную систему с соединением $A_m B_n$ при постоянном давлении. Для рассматриваемого случая дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить в виде выражения (VI. 14).

Поскольку в рассматриваемом случае в равновесии с жидким раствором находится твердая фаза, представляющая собой конгруэнтно плавящееся соединение с узкой областью гомогенности, можно считать, что ее состав практически постоянен и для данного температурного интервала совпадает с составом соединения. Следовательно,

$$x_2^S \approx n/(m + n), \qquad \text{(VI. 68)}$$

где m и n – стехиометрические коэффициенты.

Перепишем уравнение (VI. 14) с учетом выражения (VI. 68)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_p^L = -mT\left(\frac{n}{m} - \frac{x_2^L}{1 - x_2^L}\right) \times$$

$$\times \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}^L / [(m + n)\,\bar{q}^{L\to S}]. \qquad \text{(VI. 69)}$$

Учитывая, что один моль фазы, отвечающий составу соединения, соответствует образованию $[1/(m + n)]$ аналитических молей соединения $A_m B_n$, величину $(m + n)\bar{q}^{L\to S}$ можно рассматривать как дифференциальную мольную теплоту кристаллизации этого соединения из насыщенного раствора, т.е.

$$(m + n)\,\bar{q}^{L\to S} = \bar{q}_{A_m B_n}^{L\to S}. \qquad \text{(VI. 70)}$$

С учетом этого выражения уравнение (VI. 69) запишем в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_p^L = -\left[mT\left(\frac{n}{m} - \frac{x_2^L}{1 - x_2^L}\right)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,T}^L\right] / \bar{q}_{A_m B_n}^{L\to S}. \qquad \text{(VI. 71)}$$

Это уравнение в дифференциальной форме выражает функциональную зависимость температуры ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения от состава, т.е. представляет собой аналитическое выражение кривой ликвидуса, отвечающего первичной кристаллизации соеди-

нения $A_m B_n$. Кроме того, уравнение (VI. 71) полностью совпадает с выражением, полученным Пригожиным и Дефэем [4]. Отсюда следует важный вывод, что два различных по своей природе подхода к анализу гетерогенного равновесия дают один и тот же результат.

При подходе к интегрированию уравнения (VI. 71) необходимо использовать модель, которая позволила бы конкретизировать запись отдельных величин, в него входящих. Процесс кристаллизации соединения с узкой областью гомогенности при некоторой температуре T можно представить в виде

$$m(A)^L_{\text{нас}} + n B^L_{\text{нас}} \rightleftharpoons (A_m B_n)^S. \qquad \text{(VI. 72)}$$

Изменение энергии Гиббса процесса (VI. 72) определится из выражения

$$-\Delta G = m \mu^L_A + n \mu^L_B - \mu^{oS}_{A_m B_n} \qquad \text{(VI. 73)}$$

или, раскрывая значения химических потенциалов, получим

$$-\Delta G = -\Delta G^{id} + m R T \ln \gamma_1 + n R T \ln \gamma_2. \qquad \text{(VI. 74)}$$

Используя уравнение Гиббса – Гельмгольца и учитывая соотношение (VI. 74), можно записать выражение для теплового эффекта $\bar{q}^{L \to S}_{A_m B_n}$, входящего в уравнение (VI. 71) в общем случае в следующем виде:

$$\bar{q}^{L \to S}_{A_m B_n} = -\Delta H^o_{A_m B_n} + RT^2 [m(\partial \ln \gamma_1 / \partial T)_{p,\, x} + n(\partial \ln \gamma_2 / \partial T)_{p,\, x}]. \qquad \text{(VI. 75)}$$

Перепишем уравнение (VI. 71) с учетом (VI. 75):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^L_p = -\frac{m T \left(\frac{n}{m} - \frac{x^L_2}{1 - x^L_2}\right)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)^L_{p,\, T}}{-\Delta H^o_{m,\, A_m B_n} + RT^2 [m(\partial \ln \gamma_1 / \partial T)_{p,\, x} + n(\partial \ln \gamma_2 / \partial T)_{p,\, x}]} \cdots \qquad \text{(VI. 76)}$$

Проинтегрируем это соотношение на основе модели идеального раствора. При этом выражение в квадратных скобках знаменателя (VI. 76) обращается в нуль, так как $\gamma_i = 1$.

В общем случае имеем:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)^L_{p,\, T} = \frac{RT}{x^2_2} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)^L_{p,\, T}. \qquad \text{(VI. 77)}$$

В соответствии с выражением (VI. 77) в идеальном растворе

$$(\partial \mu_2 / \partial x_2)^L_p = RT / x^L_2.$$

С учетом изложенного, подставив это соотношение в уравнение (VI. 76), получим

$$(\Delta h^o_{m,\, A_m B_n} / RT^2)\, \mathrm{d}T = (n/x^L_2 - m/(1 - x^L_2))\, \mathrm{d}x^L_2. \qquad \text{(VI. 78)}$$

Отсюда, считая теплоту плавления соединения в рассматриваемом интервале температур постоянной, при интегрировании от точки, отвечающей составу конгруэнтно плавящегося соединения, в которой

$$x_2^L = n/(m + n), \quad T = T^{\circ}_{m, A_m B_n},$$

до точки с координатами x_2^L и T найдем:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m, A_m B_n}}{\Delta S^{\circ}_{m, A_m B_n} - R \ln \left\{ [(m + n)^{m+n}/m^m n^n](1 - x_2^L)^m (x_2^L)^n \right\}}. \quad \text{(VI. 79)}$$

Это уравнение можно записать также в другом виде, удобном для графического представления:

$$\frac{\Delta H^{\circ}_{m, A_m B_n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}_{m, A_m B_n}} \right) =$$

$$= -\ln \left[\frac{(m + n)^{m+n}}{m^m n^n} (1 - x_2^L)^m (x_2^L)^n \right]. \quad \text{(VI. 80)}$$

График функции $\ln [(x_2^L)^n (1 - x_2^L)^n] = f(1/T_{\text{лик}})$ представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой можно определить теплоту плавления соединения $A_m B_n$.

Отметим, что полученные интегрированием дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса соотношения для кривых моновариантного равновесия в идеальном приближении можно найти также на основе уравнений типа (VI. 8), (VI. 25), (VI. 33), (VI. 40), полагая $\gamma_i = 1$.

3. Уравнения кривых моновариантного равновесия в различных приближениях теории растворов

На основе формально-математического представления коэффициентов активности компонентов в растворах в виде различного рода аппроксимирующих полиномов при помощи соотношений (VI. 8), (VI. 25), (VI. 33) и (VI. 40) можно получить соответствующие выражения для кривых моновариантного равновесия в двухкомпонентных системах.

Сначала дадим сводку уравнений для термодинамических свойств фаз при аппроксимации избыточной энергии Гиббса $G^E(T, x)$ двухкомпонентного раствора отрезком алгебраического ряда (Маргулеса, Лежандра, Редлиха – Кистера и т.д.), состоящим из n членов, в котором коэффициенты $g_n(T)$ зависят от температуры.

Используя уравнение Гиббса – Дюгема и другие общеизвестные термодинамические взаимосвязи на основании соотношения, характеризующего температурно-концентрационную зависимость G^E (см. гл. V), получим следующие формулы для термодинамических функций фаз:

$$\mu_2^E(T, x) = RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n(T) \times$$

$$\times [P_n(x_2) - (1 - x_2) P_n'(x_2)]; \quad \text{(VI. 81)}$$

$$\mu_1^E(T, x) = RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n(T)[P_0(x_2) - x_2 P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 82)}$$

$$S^E(T, x) = -x_1 x_2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n'(T) P_n(x_2); \qquad \text{(VI. 83)}$$

$$\bar{s}_1^E(T, x) = -x_2^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n'(T) [P_n(x_2) - (1 - x_2) P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 84)}$$

$$\bar{s}_2^E(T, x) = -x_1^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n'(T) [P_n(x_2) + x_2 P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 85)}$$

$$h^E(T, x) = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T' g_n(T)] P_n(x_2); \qquad \text{(VI. 86)}$$

$$\bar{h}_1^E(T, x) = x_2^2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T g_n'(T)] [P_n(x_2) -$$

$$- (1 - x_2) P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 87)}$$

$$\bar{h}_2^E(T, x) = x_1^2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T' g_n(T)] [P_n(x_2) + x_2 P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 88)}$$

$$c_p^E(T, x) = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T g_n'(T)]' P_n(x_2); \qquad \text{(VI. 89)}$$

$$\bar{c}_{p_1}^E(T, x) = x_2^2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T' g_n(T)]' \times$$

$$\times [P_n(x_2) - (1 - x_2) P_n'(x_2)]; \qquad \text{(VI. 90)}$$

$$\bar{c}_{p_2}^E(T, x) = x_1^2 \sum_{n=0}^{N-1} [g_n(T) - T' g_n(T)]' [P_n(x_2) + x_2 P_n'(x_2)]. \qquad \text{(VI. 91)}$$

В этих выражениях

$$g_n'(T) = g_{n_1} + 2 g_{n_2} T - g_{n_3} T^{-2} + g_{n_4} (1 + \ln T) \qquad \text{(VI. 92)}$$

$$[g_n(T) - T g_n'(T)] = -2 g_{n_2} T - 2 g_{n_3} T^{-2} - g_{n_4}, \qquad \text{(VI. 93)}$$

$P_n(x_2)$ – алгебраический полином Маргулеса, Редлиха – Кистера, Лежандра и т.д., $P_n'(x_2)$ – производная от $P_n(x_2)$ по концентрации.

После подстановки выражений (VI. 81) и (VI. 82) в уравнение (VI. 8) получим соотношения, характеризующие двухфазное равновесие $S \rightleftharpoons L$ в системах с неограниченной и ограниченной растворимостью в твердом состоянии и связывающие температуру с концентрациями сосуществующих фаз в параметрической форме:

$$RT \ln [(1 - x_2)^L / (1 - x_2)^S] + (x_2^L)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n^L(T)[P_n(x_2^L) -$$

$$- (1 - x_2)^L P_n'(x_2^L)] - (x_2^S)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n^S(T) [P_n(x_2^S) -$$

$$- (1 - x_2)^S P_n'(x_2^S)] = (T - T^{\circ}_{m,1}) \Delta S^{\circ}_{1,m}(T^{\circ}_{1,m}) +$$

$$+ \int_{T}^{T^{\circ}_{m,1}} \Delta c_p(T)\,\mathrm{d}T - T\int_{T}^{T^{\circ}_{m,1}} \frac{\Delta c_p(T)}{T}\,\mathrm{d}T; \qquad \text{(VI. 94)}$$

$$RT\ln(x_2^L/x_2^S) + (x_1^L)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n^L(T)\,[P_n(x_2^L) + x_2^L P_n'(x_2^L)] -$$

$$- (x_2^S)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g_n^S(T)\,[P_n(x_2^S) + x_2^S P_n'(x_2^S)] = (T - \qquad \text{(VI. 95)}$$

$$- T^{\circ}_{m,2})\,\Delta S^{\circ}_{m,2}(T^{\circ}_{m,2}) + \int_{T}^{T^{\circ}_{m,2}} \Delta c_p(T)\,\mathrm{d}T - T\int_{T}^{T^{\circ}_{m,2}} \frac{\Delta c_p(T)}{T}\,\mathrm{d}T.$$

В общем случае уравнения (VI. 94) и (VI. 95) нельзя разрешить в явном виде относительно T из-за нелинейного характера температурной зависимости функции $\Delta S^{\circ}_{m,i}(T)$ и подгоночных коэффициентов $g_n(T)$.

При конкретных расчетах обычно ограничиваются линейным по T членом в уравнении $g_n = f(T)$ и пренебрегают температурной зависимостью энтропии плавления компонентов. На основании формул (VI. 94) и (VI. 95) найдем приближенные соотношения:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,1} + (x_2^2)^L \sum_{n=0}^{N-1} g^L_{n_0}\,[P_n(x_2^L) - (1 - x_2)^L\ P_n'(x_2^L)] -}{\Delta S^{\circ}_{m,1} - \ln\dfrac{1 - x_2^L}{1 - x_2^S} - (x_2^L)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g^L_{n_1}\,[P_n(x_2^L) - (1 -} \times$$

$$\times \frac{- (x_2^S)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g^S_{n_0}\,[P_n(x_2^S) - (1 - x_2^S)P_n'(x_2^S)]}{- x_2)^L\ P_n'(x_2^L)] - (x_2^S)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g^S_{n_1}\,[P_n(x_2^S) - (1 - x_2^S)P'_{n_1}(x_2^S)]}; \qquad \text{(VI. 96)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,2} + (x_1^L)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g^L_{n_0}\,[P_n(x_2^L) + x_2^L P_n'(x_2^L)] -}{\Delta S^{\circ}_{m,2} - \ln(x_2^L/x_2^S) - (x_1^2)^L \sum_{n=0}^{N-1} g^L_{n_1}\,[P_n(x_2^L) + x_2^L P_n'(x_2^L)] -} \times$$

$$\times \frac{- (x_1^2)^S \sum_{n=0}^{N-1} g^S_{n_0}\,[P_n(x_2^S) + x_2^S P_n'(x_2^S)]}{- (x_2^S)^2 \sum_{n=0}^{N-1} g^S_{n_1}\,[P_n(x_2^S) + x_2^S P_n'(x_2^S)]}, \qquad \text{(VI. 97)}$$

где для рядов Маргулеса

$$P_n(x_2) = x_2^n, \quad P_n'(x_2) = n\,x_2^{n-1}, \qquad \text{(VI. 98)}$$

для полиномов Редлиха – Кистера

$$P_n(x_2) = (1 - 2x_2)^n, \quad P_n'(x_2) = -2n(1 - 2x_2)^{n-1}, \qquad \text{(VI. 99)}$$

для полиномов Лежандра

$$P_0(x_2) = 1, \quad P'_0(x_2) = 0, \tag{VI. 100}$$

$$P'_n(x_2) = \frac{2(2n-1)}{n}[P_{n-1}(x_2) + x_2 P'_{n-1}(x_2)] -$$

$$- \frac{n-1}{n}[P'_{n-1}(x_2) + P'_{n-2}(x_2)] - P'_{n-1}(x_2); \tag{VI. 101}$$

$$P_n(x_2) = \frac{(2n-1)}{n}(2x_2 - 1)P_{n-1}(x_2) - \frac{n-1}{n}P_{n-2}(x_2). \tag{VI. 102}$$

Из соотношений (VI. 96) и (VI. 97), раскрывая суммы, стоящие в числителе и знаменателе с точностью до определенного члена выбранного концентрационного ряда, легко получить уравнения линий моновариантного равновесия $S \rightleftharpoons L$ в конкретной форме.

В частности, полагая $N = 2$ и используя ряды Маргулеса, на основании соотношений (VI. 96) и (VI. 95) получим уравнения линий моновариантного равновесия $S \rightleftharpoons L$ для шестипараметрической модели вида:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,1} + (x_2^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S + [x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^L -}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - R\ln\frac{(1-x_2)^L}{(1-x_2)^S} - (x_2^2 g_{01})^L + (x_2^2 g_{01})^S -} \times$$

$$\times \frac{- [x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^S + [x_2^3(3x_2 - 2)g_{20}]^L -}{- [x_2^2(2x_2 - 1)g_{11}]^L + [x_2^2(2x_2 - 1)g_{11}]^S -} \times$$

$$\times \frac{- [x_2^3(3x_2 - 2)g_{20}]^S}{- [x_2^3(3x_2 - 2)g_{21}]^L + [x_2^3(3x_2 - 2)g_{21}]^S}; \tag{VI. 103}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,2} + (x_1^2 g_{00})^L - (x_1^2 g_{00})^S + [2(x_1^2 x_2)g_{10}]^L -}{\Delta S^{\circ}_{m,\,2} - R\ln(x_2^L/x_2^S) + (x_1^2 g_{01})^S - (x_1^2 g_{01})^L -} \times$$

$$\times \frac{- [2(x_1^2 x_2)g_{10}]^S + [3x_1^2 x_2^2 g_{20}]^L - 3[x_1^2 x_2^2 g_{20}]^S}{- 2(x_1^2 x_2 g_{11})^L + 2(x_1^2 x_2 g_{11})^S - 3(x_1^2 x_2^2 g_{21})^L + 3(x_1^2 x_2^2 g_{21})^S}. \tag{VI. 104}$$

При $g_2(T) = 0$ будем иметь формулы для четырехпараметрической модели

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,1} + (x_2^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S + [x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^L -}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - R\ln\frac{(1-x_2)^L}{(1-x_2)^S} - (x_2^2 g_{01})^L + (x_2^2 g_{01})^S -} \times$$

$$\times \frac{- [x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^S}{- [x_2^2(2x_2 - 1)g_{11}]^L + [x_2^2(2x_2 - 1)g_{11}]^S}, \tag{VI. 105}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,2} + (x_1^2 g_{00})^L - (x_1^2 g_{00})^S + 2(x_1^2 x_2 g_{10})^L -}{\Delta S^{\circ}_{m,\,2} - R\ln(x_2^L/x_2^S) - (x_1^2 g_{01})^L + (x_1^2 g_{01})^S -} \times$$

$$\times \frac{-2(x_1^2 x_2 g_{10})^S}{-2(x_1^2 x_2 g_{11})^L + 2(x_1^2 x_2 g_{11})^S}. \qquad \text{(VI. 106)}$$

При нулевых значениях g_{10} и g_{11} на основании формулы (VI. 105), (VI. 106) приходим к уравнениям для модели субрегулярного раствора

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,1} + (x_2^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S + [x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^L - \ldots}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - R \ln \frac{1 - x_2^L}{1 - x_2^S}} \ldots$$

$$\ldots \frac{-[x_2^2(2x_2 - 1)g_{10}]^S}{}, \qquad \text{(VI. 107)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,2} + (x_1^2 g_{00})^L - (x_1^2 g_{00})^S + 2(x_1^2 x_2 g_{10})^L - 2(x_1^2 x_2 g_{10})^S}{\Delta S^{\circ}_{m,\,2} - R \ln x_2^L / x_2^S}. \qquad \text{(VI. 108)}$$

Полагая параметры g_{10} и g_{11} в выражениях (VI. 107) и (VI. 108) равными нулю, получим уравнения кривых моновариантного равновесия для модели квазирегулярного раствора:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{1,\,m} + (x_2^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S}{\Delta S^{\circ}_{1,\,m} - R \ln \frac{1 - x_2^L}{1 - x_2^S} - (x_2^2 g_{01})^L + (x_2^2 g_{01})^S}, \qquad \text{(VI. 109)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{2,\,m} + (x_1^2 g_{00})^L - (x_1^2 g_{00})^S}{\Delta S^{\circ}_{m,\,2} - R \ln(x_2^L / x_2^S) - (x_1^2 g_{01})^L + (x_1 g_{01})^S}. \qquad \text{(VI. 110)}$$

Наконец, для регулярной модели $g_{01} = 0$ соотношения (VI. 109), (VI. 110) преобразуются к виду:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{1,\,m} + (x_2^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S}{\Delta S^{\circ}_{1,\,m} - R \ln[(1 - x_2^L)/(1 - x_2^S)]} \ldots, \qquad \text{(VI. 111)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{2,\,m} + (x_1^2 g_{00})^L - (x_2^2 g_{00})^S}{\Delta S^{\circ}_{2,\,m} - R \ln x_2^L / x_2^S} \ldots. \qquad \text{(VI. 112)}$$

Далее дадим сводку уравнений кривой ликвидуса промежуточной фазы с узкой областью гомогенности, вытекающих из общего термодинамического соотношения (VI. 25), если зависимости коэффициентов активности компонентов в широком интервале изменения параметров состояния аппроксимировать алгебраическими полиномами от двух переменных T и x.

Допуская линейную зависимость коэффициентов $g_n(T)$ от температуры (см. гл. V), а также пренебрегая температурной зависимостью энтропии плавления конгруэнтно плавящегося соединения $A_m B_n$, на основании выражения (VI. 25) можем записать:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n} + \sum_{l=0}^{N-1} P_l(x_B) g_{l,\,0}}{\Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - R \ln(1 - x_B^L)^m (x_B^L)^n + R \ln[m^m n^n/(m+n)^{m+n}] - \ldots} \ldots$$

$$\ldots \frac{}{- \sum_{l=0}^{N-1} P_l(x_B) g_{l,\,1}}, \qquad \text{(VI. 113)}$$

где $\Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n}$ — теплота плавления соединения A_mB_n в расчете на 1 моль,

$$P_l(x_B) = \{(1 + l)[(m + n)(x_B^l)^2 - 2 n x_B^L + n] -$$

$$- l m x_B^L\} (x_B^L)^l - \frac{m n^{l+1}}{(m+n)^{l+1}} \qquad \text{(VI. 114)}$$

для рядов Маргулеса,

$$P_l(x_B) = \{(1 - 2 l x_B)[(m + n) x_B^2 - 2 n x_B + n] +$$

$$+ 2 m x_B^2 (l - 1)\} (1 - 2 x_B)^{l-1} - \frac{(m-n)^l m n}{(m+n)^{l+1}} \qquad \text{(VI. 115)}$$

для полиномов Редлиха – Кистера,

$$-P_l(x_B) = [m x_B^2 + n(1 - x_B)^2][P_l(x_B) + x_B P_l'(x_B)] -$$

$$- m x_B^2 P_l'(x_B) - \frac{m n}{m+n}[P_l(x_B = \frac{n}{m+n}) +$$

$$+ \frac{n}{m+n} P_l'(x_B = \frac{n}{m+n})] - \frac{m n^2}{(m+n)^2} P_l'(x_B = \frac{n}{m+n}) \qquad \text{(VI. 116)}$$

для полиномов Лежандра.

При $N = 3$, т.е. ограничиваясь тремя слагаемыми под знаком сумм в уравнении (IV. 113) и раскрывая выражения для $P_l(x_B)$ в соответствии с соотношением (VI. 114), получим формулу для кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n, содержащую шесть подгоночных параметров, вида:

$$T = \{ g^L_{0\,0}[m(x_B^L)^2 + n(1 - x_B^L)^2 - m n/(m+n)] +$$

$$+ g^L_{1\,0}[m(x_B^L)^2(2 x_B^L - 1) + 2 n x_B^L(1 - x_B^L)^2 - m n^2/(m+n)^2] -$$

$$+ g^L_{2\,0}[m(x_B^L)^3(3 x_B^L - 2) + 3 n(x_B^L)^2(1 - x_B^L)^2 -$$

$$- m n^3/(m+n)^3] + \Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n}\}\{g^L_{0\,1}[m n/(m+n) -$$

$$- m(x_B^L)^2 - n(1 - x_B^L)^2] + g^L_{1\,1}[m n^2/(m+n)^2 - m(x_B^L)^2 -$$

$$- (2 x_B^L - 1) - 2 n(x_B^L)^2(1 - x_B^L)^2] + g^L_{2\,1}[m n^3/(m+n)^3 -$$

$$- m(x_B^L)^3(3 x_B^L - 2) - 3 n(x_B^L)^2(1 - x_B^L)^2] -$$

$$- R \ln [(1 - x_B^L)^m (x_B^L)^n] - R \ln [(m + n)^{m+n} / (m^m n^n)] +$$

$$+ \Delta S^{\circ}_{m, A_m B_n} \Big\}^{-1}. \qquad \text{(VI. 117)}$$

Полагая здесь параметры g^L_{20} и g^L_{21} равными нулю, получим четырехпараметрическую формулу для температуры моновариантного равновесия $S_{A_m B_n} \rightleftharpoons L$

$$T = \Big\{ g^L_{00} [m (x_B^L)^2 + n (1 - x_B^L)^2 - m n / (m + n)] +$$

$$+ g^L_{10} [m (x_B^L)^2 (2 x_B^L - 1) + 2 n x_B^L)(1 - x_B^L)^2 - m n^2 / (m + n)^2] +$$

$$+ \Delta H^{\circ}_{m, A_m B_n} \Big\} \times \Big\{ g^2_{01} [m n / (m + n) - m (x_B^L)^2 -$$

$$- n (1 - x_B^L)^2] + g^L_{11} [m n^2 / (m + n)^2 - m (x_B^L)^2 (2 x^L - 1) -$$

$$- 2 n x_B^L (1 - x_B^L)^2] - R \ln [(1 - x_B^L)^m (x_B^L)^n] -$$

$$- R \ln [(m + n)^{m+n} / (m^m n^n)] + \Delta S^{\circ}_{m, A_m B_n} \Big\}^{-1}. \qquad \text{(VI. 118)}$$

Это выражение аналогично уравнению, полученному нами [301] прямым интегрированием дифференциального уравнения кривой ликвидуса соединения $A_m B_n$ с использованием указанного приближения. Учет двух коэффициентов ряда g^L_{00} и g^L_{10} в формуле (VI. 113) приводит к уравнению для модели субрегулярного раствора:

$$T = \Big\{ \Delta H^{\circ}_{m, A_m B_n} + g^L_{00} [m (x_B^L)^2 + n (1 - x_B^L)^2 -$$

$$- m n / (m + n)] + g^L_{10} [m (x_B^L)^2 (2 x_B^L - 1) + 2 n x_B^L (1 -$$

$$x_B^L)^2 - m n^2 / (m + n)^2] \Big\} \times \Big\{ \Delta S^{\circ}_{m, A_m B_n} -$$

$$R \ln [(1 - x_B^L)^m (x_B^L)^n] - R \ln [(m + n)^{m+n} / (m^m n^n)] \Big\}. \qquad \text{(VI. 119)}$$

Если в формуле (VI. 113) ограничиться параметрами g^L_{00} и g^L_{01}, то получим выражение для температуры моновариантного равновесия $S_{A_m B_n} \rightleftharpoons L$ отвечающее модели квазирегулярного раствора:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m, A_m B_n} + g^L_{00} [m (x_B^L)^2 + n (1 - x_B^L)^2 -}{\Delta S^{\circ}_{m, A_m B_n} - g^L_{01} [m (x_B^L)^2 + n (1 - x_B^L)^2 - \frac{m n}{m + n}] -} \times$$

$$\times \frac{m n / (m + n)]}{R \ln [\frac{(m + n)^{m+n}}{m^m n^n} (x_B^L)^n (1 - x_B^L)^m]}. \qquad \text{(VI. 120)}$$

При $m = n = 1$, т.е. в простейшем случае соединения AB, уравнение (VI. 120) становится по сути эквивалентным выражению, полученному в работе Вилланда [306], а также Нугаре и Ноньо [307]

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\, A_m B_n} + g^{L}_{0}(T)(2x^{L}_{B} - 1)^2}{\Delta S^{\circ}_{m,\, A_m B_n} - R \ln[4x_B(1 - x_B)]^{L}}.$$

Ограничиваясь параметром $g^{L}_{0\,0}$, на основании этой формулы приходим к уравнению для модели строго регулярного раствора вида

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\, A_m B_n} + g^{L}_{0\,0}(m + n)[x^{L}_{B} - n/(m + n)]^2}{\Delta S^{\circ}_{m,\, A_m B_n} - R \ln[(m + n)^{m+n}(1 - x^{L}_{B})^{m} x^{n}_{B}/m^{m} n^{n}]}. \qquad \text{(VI. 121)}$$

Аналогичный (VI. 121) результат получен Г.М. Кузнецовым с соавторами [308] при рассмотрении процесса плавления одного моля кристаллов соединения с пренебрежимо малой областью гомогенности.

Заметим, что приближенное интегрирование уравнения (VI. 71) методом вариации произвольной постоянной с использованием модели регулярного раствора приводит к результату, отличающемуся от уравнения Виланда, вследствие чего полученное таким путем в работе [309] выражение нельзя считать корректным.

В заключение отметим, что единое уравнение кривой ликвидуса в системах с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами имеет смысл при частичной диссоциации $A_m B_n$. В противоположном случае, согласно работе [32], раствор делится ординатой соединения на две фазовые области, а левая и правая ветви ликвидуса должны описываться самостоятельными уравнениями.

4. Термодинамическое обоснование ретроградного солидуса и его расчет в различных приближениях теории растворов

Подавляющее большинство двойных систем германия и кремния, а также ряда других полупроводников отличается ретроградным солидусом или так называемой отрицательной растворимостью. Сущность рассматриваемого явления, как было показано выше (см. гл. III), заключается в том, что максимальная протяженность области гомогенности на основе, например, компонента A располагается выше температуры нонвариантного превращения в двухкомпонентной системе (см. рис. 23).

Как отмечалось выше, на первый взгляд, ретроградный характер солидуса представляется необычным явлением, поскольку процесс плавления совершается при отводе тепла, т.е. при охлаждении сплава. Между тем еще в 1908 г. Ван Лаар, используя модель, подобную модели регулярных растворов, теоретически рассчитал несколько бинарных фазовых диаграмм и показал возможность существования диаграмм состояния с отрицательной растворимостью. С тех пор возможность ретроградной растворимости была практически забыта на долгое время. Вероятно, это в какой-то мере можно объяснить тем, что Ван Лаар не выделил особую точку максимальной растворимости на кривой ретроградного солидуса, а также отсутствием экспериментального материала. Поэтому когда был экспериментально обнаружен

ретроградный характер солидуса в системе цинк – кадмий со стороны цинка, авторы отнеслись к этому явлению как к невозможному и пытались объяснить его аллотропным превращением в цинке. Только в 1942 г. и позже (см. [117]) Рауб с сотрудниками обнаружил значительное число диаграмм состояния с ретроградной растворимостью.

Проанализируем сначала условия, при которых наблюдается ретроградный характер фазовых границ в общем случае. Для двухфазной двухкомпонентной системы можно записать следующие уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial S/\partial x)^{\alpha}_{p,\ T} - (S^{\alpha} - S^{\beta})/(x^{\alpha} - x^{\beta})}{(\partial^2 g/\partial x^2)^{\alpha}_{p,\ T}}, \qquad \text{(VI. 122)}$$

$$\left(\frac{\partial x^{\beta}}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial S/\partial x)^{\beta}_{p,\ T} - (S^{\beta} - S^{\alpha})/(x^{\beta} - x^{\alpha})}{(\partial^2 g/\partial x^2)^{\beta}_{p,\ T}}. \qquad \text{(VI. 123)}$$

Принимая во внимание, что по условию устойчивости фазы величина $(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,\ T}$ всегда положительна, из уравнений (VI. 122) и (VI. 123) следует, что в точке максимальной растворимости на кривой моновариантного равновесия должны выполняться следующие условия:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^{\alpha}_p = 0, \quad (\partial S/\partial x)^{\alpha}_{p,\ T} - (S^{\alpha} - S^{\beta})/(x^{\alpha} - x^{\beta}) = 0, \qquad \text{(VI. 124)}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^{\beta}_p = 0, \quad (\partial S/\partial x)^{\beta}_{p,\ T} - (S^{\beta} - S^{\alpha})/(x^{\beta} - x^{\alpha}) = 0. \qquad \text{(VI. 125)}$$

Таким образом, ретроградный характер фазовой границы наблюдается в том, случае, когда при температурах выше и ниже точки максимальной растворимости числитель в правой части выражений (VI. 122) и (VI. 123) имеет разный знак.

Очевидно, что знак числителя может определяться знаком производной $(\partial S/\partial x)_{p,\ T}$, если соблюдается неравенство

$$(\partial S/\partial x)^{\alpha\ (\beta)}_{p,\ T} > (S^{\alpha\ (\beta)} - S^{\beta\ (\alpha)})/(x^{\alpha\ (\beta)} - x^{\beta\ (\alpha)}). \qquad \text{(VI. 126)}$$

Определяющая роль производной $(\partial S/\partial x)^{\alpha\ (\beta)}_{p,\ T}$ очевидна, когда энтропии сосуществующих фаз одинаковы. Такая ситуация наблюдается в системе с образованием симметричной относительно $x = 0{,}5$ области расслаивания с верхней и нижней критическими точками [299, 310].

Знак числителя в формулах (VI. 122) и (VI. 123) может определяться знаком разности энтропий сосуществующих фаз $S^{\alpha(\beta)} - S^{\beta(\alpha)}$. Такая ситуация складывается в тех случаях, когда величина $\Delta\mu^{\circ} = \mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ\beta}$ проходит через максимум в зависимости от температуры [299]. При этом на диаграмме состояния формируются ретроградные кривые, замыкающие область твердого γ-раствора на основе компонента с двумя полиморфными превращениями (см. например, системы Fe – Si, Fe – Cr и др.).

Возникает вопрос – связан ли ретроградный характер солидуса с

формой сопряженной кривой, так как в некоторых работах [311] такая связь допускается.

Ниже рассмотрим этот вопрос на термодинамической основе. Запишем полный дифференциал выражения (VI. 6) для равновесия $S \rightleftharpoons L$

$$\mathrm{d}\left(\frac{\Delta\mu_i^{\circ}}{RT}\right) = \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial T}\right)_{p,\, x_i^L,\, x_i^S} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^S}{\partial T}\right)_{p,\, x_i^L,\, x_i^S}\right] \mathrm{d}\, T +$$

$$+ \frac{1}{x_i^L} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial x_i^L}\right)_{p,\, T,\, x_i^S} \mathrm{d}\, x_i^L - \left[\frac{1}{x_i^S} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^S}{\partial x_i^S}\right)_{p,\, T,\, x_i^L}\right] \mathrm{d}\, x_i^S . \qquad \text{(VI. 127)}$$

Это выражение можно преобразовать с учетом уравнения Гиббса – Гельмгольца (см. [312]) к виду

$$\left(\frac{1}{x_i^L} + \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial x_i^L}\right)\left(\frac{\partial x_i^L}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{h}_i^L - h_i^S}{RT^2} \ldots \qquad \text{(VI. 128)}$$

Из уравнения (VI. 128) следует, что при ретроградном солидусе ретроградный характер сопряженной кривой возможен при условии равенства парциальных мольных энтальпий компонентов в равновесно сосуществующих фазах. Такая ситуация, хотя и не исключается термодинамикой, однако практически не реализуется.

Таким образом, можно заключить, что наличие ретроградной точки на кривой солидуса не обязательно требует появления ретроградной точки на сопряженной кривой при температуре максимальной растворимости. То же самое можно сказать и о точке перегиба, поскольку в общем случае вторая производная $(\partial^2 x_i^L / \partial\, T^2)$, которая получается при дифференцировании соотношения (VI. 128), обычно не равна нулю [310]. Мейеринг [313] проанализировал ретроградное явление в общем виде, использовав дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса, и получил приближенную формулу, позволяющую предсказывать ретроградный характер солидуса в бинарных металлических системах на основе данных о составе сосуществующих фаз:

$$\lg x_2^S = \lg x_2^L - 0{,}434\, b/x_2^L + [(1 - x_2^L)/x_2^L] \times$$

$$\times \lg(1 - x_2^L) - [(1 - x_2^L)/x_2^L] \lg(1 - x_2^S), \qquad \text{(VI. 129)}$$

где b – коэффициент пропорциональности в эмпирической формуле Ричардса $\Delta S^{\circ}_{m,\, i} = b\, R$, который принимает значения от 1 до 2,7.

В результате проведенного анализа Мейеринг пришел к выводу, что ретроградный солидус возможен в бинарных системах, где растворимость в твердом состоянии незначительна, а температура эвтектичес-

кого превращения существенно ниже температуры плавления чистого растворителя.

К сожалению, работа Мейеринга долгое время оставалась в тени, и вопрос в ретроградном солидусе в соответствующей учебной и монографической литературе не нашел отражения. За последние 10 – 15 лет положение дел резко изменилось в связи с массовым обнаружением ретроградного солидуса в двойных системах с участием полупроводников [48]. Появились работы, в которых возможность рассматриваемого явления обосновывалась вновь (см. [47, 117, 314]). Заметим, что подход Мейеринга строг только до известного предела. Конечное же уравнение (VI. 129) является приближенным вследствие ограниченности правила Ричардса, что было отмечено одним из авторов в работе [315] при анализе периодической зависимости энтропии плавления простых тел от порядкового номера элемента в таблице Д.И. Менделеева. Тем не менее, качественные выводы Мейеринга можно считать вполне обоснованными, поскольку те максимальные отклонения от правила Ричардса, которые наблюдаются в действительности, не могут изменить принципиально выводов, сделанных на основе уравнения (VI. 129).

Для упрощения трактовки термодинамических причин отрицательной растворимости допускают, что твердая фаза ведет себя как регулярный раствор, а жидкая фаза, находящаяся в равновесии с твердой выше эвтектической температуры, – как идеальный раствор. Согласно такому подходу имеем:

$$\ln (x_2^{*\,S}/x_2^L) \equiv \ln K_2 = (\Delta h^{\circ}_{2,\,m} - \bar{h}_2^{E\ (S)})/RT - \\ - \Delta S^{\circ}_{2,\,m}/R. \qquad \text{(VI. 130)}$$

Здесь и далее индексы T и p при обозначении коэффициента распределения $K_i(T, p)$ опущены.

Для получения кривой солидуса $f(x_2^S, T) = 0$ необходимо исключить из уравнения (VI. 130) величину x_2^L.

Если принять во внимание, что в разбавленном твердом растворе $x_2 \ll 1$, а жидкая фаза идеальная, то для x_1^L можно воспользоваться уравнением Шредера в форме (VI. 45).

Решая совместно уравнения (VI. 45) и (VI. 50) можно рассчитать кривую солидуса, если известны такие термодинамические параметры, как температуры и теплоты плавления обоих компонентов, а также парциальная мольная теплота смешения $\bar{h}_2^{E\ (S)}$ растворенного компонента в твердом растворе. Как показывает опыт, тенденция к ретроградной растворимости непосредственно связана с величиной $\bar{h}_2^{E\ (S)}$. Если величина $\bar{h}_2^{E\ (S)}$ относительно низкая, то кривая солидуса не обнаруживает ретроградного характера, но с ее увеличением тенденция к ретроградной растворимости растет. Причиной того, что ретроградная растворимость не наблюдается у большинства металлических систем, является слишком низкое значение $\bar{h}_2^{E\ (S)}$. Фактические значения $\bar{h}_2^{E\ (S)}$, необходимые для повышения ретроградности, весьма большие.

Дифференцируя уравнение (VI. 130) по температуре с учетом диф-

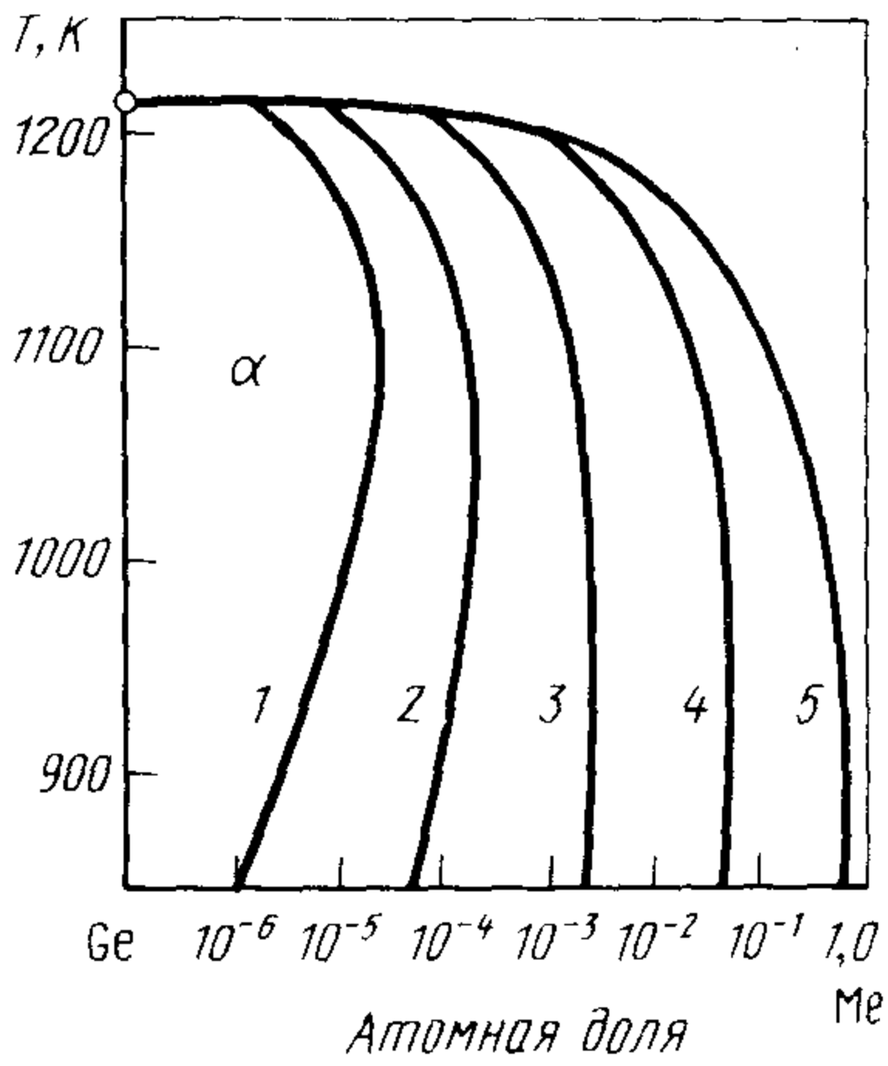
ференциального уравнения Ван-дер-Ваальса и принятых допущений в точке максимальной растворимости, будем иметь

$$h_2^E\ (S) = \frac{1 - x_2^L}{x_2^L}\ \Delta H^{\circ}_{1,\,m} + \Delta H^{\circ}_{2,\,m}\,.$$

Из этого соотношения следует, что величина $\bar{h}_2^E\ (S)$ по абсолютной величине сопоставима с теплотой плавления растворенного вещества. Используя соотношения (VI. 45) и (VI. 130) и задаваясь произвольно различными значениями для величин $\bar{h}_2^E\ (S)$, Тармонд и Стразерс (см. [117]) построили четыре кривые солидуса в системе с участием германия, где в качестве растворенного второго компонента было выбрано произвольное вещество с теплотой плавления 14,6 кДж/моль и температурой плавления 1160 К. Эти результаты приведены на рис. 64.

На рисунке видно, что кривые солидуса, соответствующие более высоким значениям $\bar{h}_2^E\ (S)$, проявляют тенденцию к ретроградной растворимости.

Высокое значение $\bar{h}_2^E\ (S)$ связано с низкой растворимостью компонента в твердой фазе. В результате этого явление ретроградной растворимости наблюдается, как правило, только в системах с низкой растворимостью. Большинство систем, в которых растворителями служат германий и кремний, являются системами такого типа. Для приведенного выше примера было необходимо сделать предположение, что твердый и жидкий растворы ведут себя соответственно регулярно и идеально.



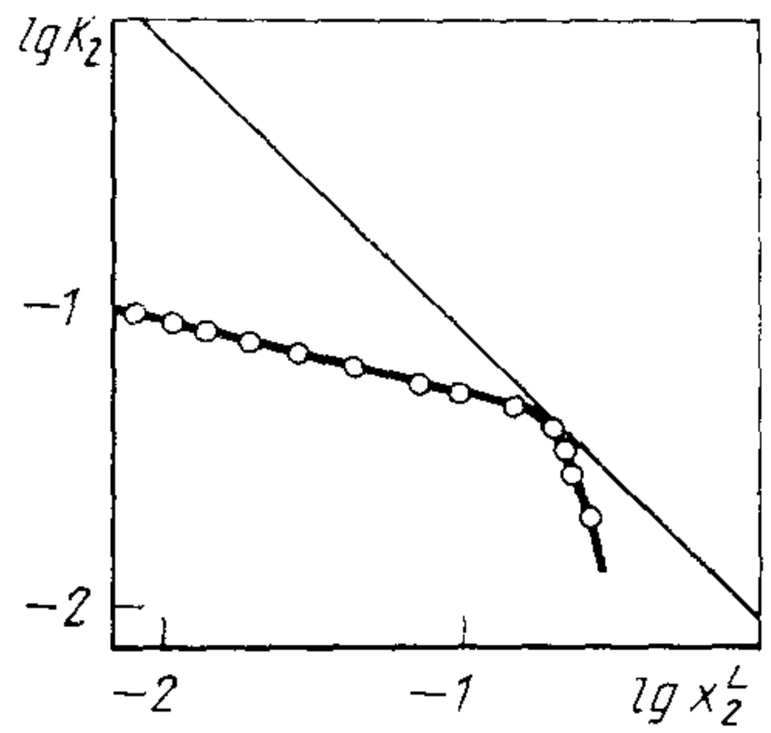


Рис. 64. Кривые солидуса в системе Ge – *Me*, рассчитанные для различных значений $\bar{h}^{E(S)}_{Me}$, кДж/моль:
1 – 92,7; *2* – 69,6; *3* – 46,4; *4* – 23,2; *5* – кривая ликвидуса, рассчитанная по уравнению (VI. 45)

Рис. 65. Иллюстрация применимости условий (VI. 133) и (VI. 134) для установления ретроградного солидуса на примере системы KCl – $SrCl_2$

Эти ограничения, однако, не противоречат общему выводу о том, что ретроградная растворимость непосредственно связана с большим значением величины $\bar{h}_2^{E\ (S)}$.

Анализ явления ретроградной растворимости с помощью другого термодинамического параметра — коэффициента распределения K_i на основе выражения (VI. 130), преобразованного к виду:

$$\ln K_2 = (T^{\circ}_{1,\,m}/T) \ln K_2^{\circ} + (\Delta S^{\circ}_{2,\,m}/R)(T^{\circ}_{1,\,m}/T - 1), \qquad \text{(VI. 131)}$$

где $T^{\circ}_{1,\,m}$ — температура плавления чистого растворителя, показала (см. [117]), что для осуществления ретроградного солидуса величина K_2°, должна быть меньше 0,1, а значение $h_2^{E\ (S)}$ больше 23148 Дж/моль.

Причину, обусловливающую ретроградность, Тармонд объясняет следующим образом. В системах с ретроградным солидусом, как показывает опыт, температура эвтектики обычно довольно низкая, а ее состав сильно сдвинут к растворенному компоненту *M*. Вследствие этого химический потенциал растворенного вещества *M* в жидком растворе должен проходить через максимум. Это легко уяснить, если за меру химического потенциала выбрать изменение парциального давления *M* вдоль кривой ликвидуса. В точке плавления чистого растворителя, например германия, парциальное давление *M* равно нулю. По мере добавления *M* температура ликвидуса медленно падает, в то время как концентрация раствора увеличивается очень резко; следовательно, парциальное давление *M* тоже растет. В области больших концентраций вещества *M* температура ликвидуса круто падает в связи с чем концентрация *M* в жидком растворе меняется слабо. Поэтому парциальное давление *M* в этом интервале составов уменьшается. Таким образом, химический потенциал или парциальное давление растворенного вещества *M* вдоль кривой ликвидуса должны проходить через максимум. Поскольку при равновесии химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны, то на кривой солидуса в рассматриваемом случае должен наблюдаться максимум растворимости.

Так как твердый раствор разбавленный, то в соответствии с законом Генри концентрация растворенного вещества *M* будет прямо пропорциональна его давлению пара при постоянной температуре. При этом если константа Генри не зависит от температуры, то максимум растворимости на кривой ретроградного солидуса будет достигаться при температуре, соответствующей максимуму давления вещества *M* над насыщенным жидким раствором. Поскольку в реальном случае наблюдается температурная зависимость константы Генри, максимум растворимости *M* должен наблюдаться при более высоких температурах, чем максимум его парциального давления.

Более общий способ установления ретроградной растворимости твердых растворов на основе зависимости равновесного коэффициента распределения мольной доли растворенного вещества (примеси) возможен на основе дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса. Используя

соотношения (VI. 122), (VI. 123) и принимая во внимание условия устойчивости, можно получить [316] следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial \ln K_2}{\partial \ln x_2^L}\right)_{p,\,T} = \frac{S^S - S^L - (x_2^S - x_2^L)(\partial S/\partial x_2)^S_{p,\,T}(\partial \mu_1/\partial x_2)^L_{p,\,T}}{S^S - S^L - (x_2^S - x_2^L)(\partial S/\partial x_2)^L_{p,\,T}(\partial \mu_1/\partial x_2)^S_{p,\,T}} - 1.... \quad \text{(VI. 132)}$$

Сравнивая это соотношение с условиями, определяющими наличие максимума растворимости, видим, что в точке m (см. рис. 23)

$$(\partial \ln K_2/\partial \ln x_2^L)_{p,\,T} = -1, \quad \text{(VI. 133)}$$

а в интервале между температурой нонвариантного равновесия и точкой m

$$(\partial \ln K_2/\partial \ln x_2^L)_{p,\,T} < -1. \quad \text{(VI. 134)}$$

Таким образом, если зависимость логарифма коэффициента распределения от мольной доли примеси отвечает условиями (VI. 133) и (VI. 134), то кривая солидуса имеет ретроградный характер и, наоборот, если эти условия не выполняются, то кривая солидуса имеет обычный вид. На рис. 65 показана зависимость $\lg K_2$ от $\lg x_2^L$ для системы $KCl - SrCl_2$ ($SrCl_2$ – примесь) по данным работы [317].

На рис. 65 видно, что при $\lg x_2^L = -0{,}6$ осуществляются условия (VI. 133), (VI. 134), т.е. в системе $KCl - SrCl_2$ имеется ретроградная растворимость.

Существуют два термодинамических подхода к оценке величины растворимости легирующих элементов в полупроводниках. Первый основан только на рассмотрении гетерогенного равновесия твердой и жидкой фаз, второй учитывает также ионизацию атомов легирующего компонента при образовании раствора. С помощью первого подхода удается дать качественное описание кривых солидуса, при этом для описания поведения твердой фазы обычно используют модель регулярного раствора, а для описания жидкой фазы – модель идеального либо регулярного раствора.

Рассмотрев условия гетерогенного равновесия твердой и жидкой фаз в приближении теории регулярных растворов, В.М. Козловская и Р.Н. Рубинштейн (см. [117]) предложили для расчета кривой солидуса использовать уравнение следующего вида:

$$\ln K_2 = (\Delta H^{\circ}_{2,\,m} - \omega^S)/RT + (\omega^L/RT)(1 - x_2^L)^2 - \Delta S^{\circ}_{2,\,m}/R. \quad \text{(VI. 135)}$$

Недостаточность такого подхода либо его модификаций для систем с участием полупроводников очевидна, так как при их легировании элементами донорного и акцепторного типа существенную роль играют процессы ионизации в твердой фазе, на что обратил внимание Райсс (см. [48], [50]).

В этой связи нами была рассмотрена возможность расчета линии со-

лидуса в полупроводниках с учетом степени ионизации атомов примеси в твердом растворе на их основе [318]. При этом поведение доли неионизированных атомов в твердой фазе мы рассматривали в приближении регулярных растворов.

Рассматривая гетерогенное равновесие при образовании твердого раствора на основе полупроводника, можно записать

$$J^L \rightleftharpoons J^S \rightleftharpoons J_i^S + e, \qquad \text{(VI. 136)}$$

где J^S и J^L – неионизированное состояние легирующего компонента в твердой и жидкой фазах соответственно; J_i^S и e – ионизированное состояние легирующего компонента и носитель заряда.

Согласно условию гетерогенного равновесия, химические потенциалы растворенного вещества в сосуществующих фазах одинаковы, т.е. $\mu_2^L = \mu_2^S$.

В случае образования реального раствора

$$\begin{aligned} \mu_2^L &= \mu_2^{\circ\, L} + R\,T \ln x_2^L\, \gamma_2^L, \\ \mu_2^S &= \mu_2^{*\, S} + R\,T \ln x_2^{*\, S}\, \gamma_2^{*\, S}. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 137)}$$

Отсюда по условию равновесия

$$\mu_2^{\circ\, L} + R\,T \ln x_2^L\, \gamma_2^L = \mu_2^{*\, S} + R\,T \ln x_2^{*\, S}\, \gamma_2^{*\, S}$$

или

$$x_2^{*\, S} = x_2^L\, \gamma_2^L / \gamma_2^{*\, S} \exp\left[(\mu_2^{\circ\, L} - \mu_2^{\circ\, S})/R\,T\right] \times$$

$$\times \exp\left[(\mu_2^{\circ\, S} - \mu_2^{*/S})/R\,T\right]. \qquad \text{(VI. 138)}$$

Допустим, что разницей между значениями $\mu_2^{\circ\, S}$ и $\mu_2^{*\, S}$ можно пренебречь.

С учетом известного допущения

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i^\circ &= \Delta g_{i,\,m}^\circ = \Delta H_{i,\,m}^\circ(T) - T\,\Delta S_{i,\,m}^\circ(T) \\ x_2^{*\, S} &= (x_2^L\, \gamma_2^L / \gamma_2^{*\, S}) \exp\left[\Delta S_{2,\,m}^\circ (T_{2,\,m}^\circ - T)/R\,T\right]. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 139)}$$

В то же время, согласно работе [4], химический потенциал растворенного компонента равен химическому потенциалу нейтральной формы, т.е.

$$\mu_2^{\circ\, S} + R\,T \ln x_2^{*\, S}\, \gamma_2^{*\, S} = (\mu_2^{\circ\, S})_n + R\,T \ln (x_2^{*\, S})_n\, (\gamma_2^{*\, S})_n, \qquad \text{(VI. 140)}$$

где индекс n означает принадлежность к нейтральному состоянию. Считая, что у нейтральных атомов и растворенного компонента одно и то же стандартное состояние, например, состояние чистого твердого компонента, на основании формулы (VI. 140) можно записать

$$\gamma_2^{*\, S} = (x_2^{*\, S})_n\, (\gamma_2^{*\, S})_n / x_2^{*\, S} = F_n (\gamma_2^{*\, S})_n, \qquad \text{(VI. 141)}$$

где F_n – доля неионизированных атомов легирующего компонента в твердом растворе.

При высоком уровне легирования величину F_n можно найти с помощью функции распределения Ферми – Дирака (см. [48]):

$$F_n = \left\{ 1 + 1/2 \exp[(E_f - E_a)/kT] \right\}^{-1}, \quad \text{(VI. 142)}$$

$$F_n = \left\{ 1 + 1/2 \exp[(E_d - E_f)/kT] \right\}^{-1}, \quad \text{(VI. 143)}$$

где E_a и E_d – энергии ионизации акцепторов и доноров соответственно, отсчитываемые, так же как и уровень Ферми E_f, от верхнего края валентной зоны.

С учетом выражения (VI. 141) уравнение (VI. 139) можно представить в виде

$$x_2^{*S}/x_2^L = \gamma_2{}^L / (\gamma_2^{*S})_n F_n \exp[(\Delta S^{\circ}_{2,m}/RT)(T^{\circ}_{2,m} - T)]. \quad \text{(VI. 144)}$$

В приближении регулярных растворов для рассматриваемого случая можно записать

$$\gamma_2^L = \exp[(\omega^L/RT)(1 - x_2^L)^2],$$
$$(\gamma_2^{*S})_n = \exp\left\{(\omega^S/RT)[1 - (x_2^{*S})_n]^2\right\}, \quad \text{(VI. 145)}$$

где ω^S – энергия смешения атомов полупроводника и нейтральных атомов легирующего компонента в твердой фазе.

Подставив эти выражения в уравнение (VI. 144), получим

$$K_2 = x_2^{*S}/x_2^L = F_n^{-1} \exp\left\{(\Delta S^{\circ}_{2,m}/RT)(T^{\circ}_{2,m} - T) + \right.$$
$$\left. + (\omega^L/RT)(1 - x_2^L)^2 - (\omega^S/RT)[1 - (x_2^{*S})_n]^2 \right\}. \quad \text{(VI. 146)}$$

Учитывая незначительную растворимость легирующего элемента в полупроводнике, можно пренебречь величиной $(x_2^{*S})_n$. Тогда

$$K_2 = F_n^{-1} \exp[(\Delta S^{\circ}_{2,m}/RT)(T^{\circ}_{2,m} - T) +$$
$$+ (\omega^L/RT)(1 - x_2^L)^2 - \omega^S/RT]. \quad \text{(VI. 147)}$$

Допустим, что поведение нейтральных атомов в твердой фазе описывается строго в рамках модели регулярных растворов. В этом случае при температуре плавления полупроводника будем иметь

$$K_2^{\circ} = (F_n^{\circ})^{-1} \exp[(\Delta S^{\circ}_{2,m}/RT^{\circ}_{1,m})(T^{\circ}_{2,m} - T^{\circ}_{1,m}) +$$
$$+ \omega^{\circ L}/RT^{\circ}_{1,m} - \omega^S/RT^{\circ}_{1,m}], \quad \text{(VI. 148)}$$

где верхний индекс "о" при F_n и ω указывает на принадлежность этих величин к температуре плавления полупроводника.

Решим уравнение (VI. 148) относительно ω^S:

$$\omega^S = \Delta S^{\circ}_{2,m}(T^{\circ}_{2,m} - T^{\circ}_{1,m}) + \omega^{\circ L} -$$
$$- RT^{\circ}_{1,m} \ln(F_n^{\circ} K_2^{\circ}). \quad \text{(VI. 149)}$$

Подставляя полученное значение ω^S в формулу (VI. 147), получим уравнение кривой солидуса:

$$x_2^{*\,S} = x_2^L\, F_n^{-1} \exp\left[(\Delta S^{\circ}_{2,\,m}/R\,T)(T^{\circ}_{1,\,m} - T) + (\omega^L/R\,T) \times \right.$$
$$\left. \times\ (1 - x_2^L)^2 + (T^{\circ}_{1,\,m}/T) \ln (F_n^{\circ} K_2^{\circ}) - \omega^{\circ\,L}/R\,T\right]. \qquad \text{(VI. 150)}$$

Величину F_n° можно найти, полагая, что при температуре плавления полупроводник является собственным и, следовательно, уровень Ферми проходит практически посередине запрещенной зоны, т.е.

$$F_n^{\circ} = \left\{1 + 2^{-1} \exp[(-E_a + \Delta E/2)/k\,T]\right\}^{-1}, \qquad \text{(VI. 151)}$$

$$F_n^{\circ} = \left\{1 + 2^{-1} \exp[(E_d - \Delta E/2)/k\,T]\right\}^{-1}, \qquad \text{(VI. 152)}$$

где ΔE — ширина запрещенной зоны полупроводника при температуре его плавления.

Таким образом, зная положение уровня Ферми в твердой фазе, коэффициент распределения легирующего компонента при температуре плавления полупроводника, зависимость ширины запрещенной зоны от температуры, энтропию плавления легирующего компонента и его потенциал ионизации, а также ход кривой ликвидуса в исследуемой системе можно с помощью уравнения (VI. 150) рассчитать кривую солидуса.

Пользуясь описанным методом, мы рассчитали кривые солидуса в двойных системах германия с алюминием, галлием, индием, мышьяком и сурьмой. При вычислениях принимали во внимание температурную зависимость энергии смещения компонентов в расплаве. Сведения о ходе кривых ликвидуса, а также необходимые для расчетов данные имеются в работах [48, 117].

Положение уровня Ферми определяли из графика Блэкмора (см. [117]). Полученные результаты приведены на рис. 66 в сопоставлении с экспериментальными данными. На рисунке видно, что результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Наблюдающиеся незначительные расхождения можно объяснить недостаточно строгим выбором стандартного состояния для легирующего компонента.

Впервые последовательно подход к оценке величины растворимости с учетом ионизации атомов легирующих компонентов был осущест-

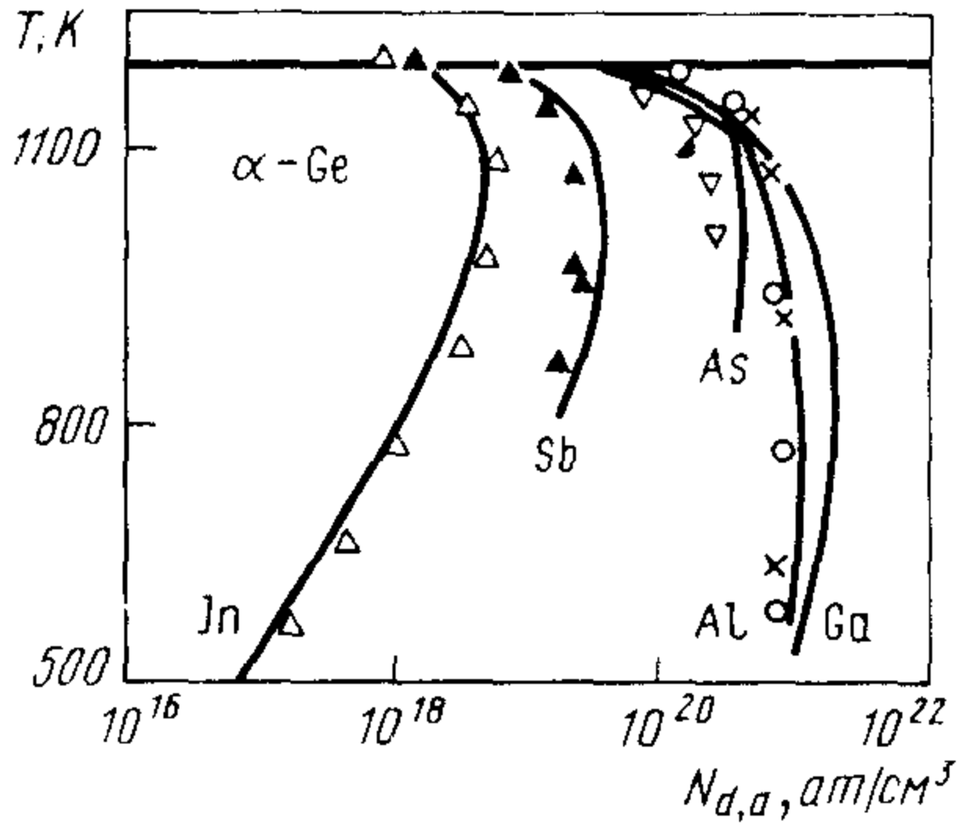


Рис. 66. Кривые солидуса для некоторых двойных систем германия с легирующими элементами донорного и акцепторного типа:
$N_{d,\,a}$ — концентрация доноров или акцепторов; линии — расчет по уравнению (VI. 150); точки — экспериментальные данные [48]

влен в работе К. Леховека (см. [48, 117]). Если допустить, что энтальпия, необходимая для перевода одного моля нейтральной легирующей добавки из твердого раствора в жидкий сплав, линейно зависит от температуры, а поведение доли нейтральных атомов в твердой фазе идеально, т.е.

$$(\gamma_2^{*S})_n = 1,$$

то на основе соотношений (VI. 138) и (VI. 141) придем к выражению

$$(x_2^{*S})_n / x_2^L = (\gamma_2^L/\theta)\,[F_n^\circ K_2^\circ \theta^\circ/\gamma_2^\circ]^{T_{1,m}^\circ/T},$$

где $\theta = \exp[(\Delta S_{2,m}^\circ - a)/R]$, которое совпадает с формулой Леховека.

Описанный выше подход к оценке положения солидуса в системах с полупроводником в качестве основы позволяет решать и обратную задачу, т.е. устанавливать положение уровня Ферми при данной концентрации легирующей добавки при заданной температуре. При этом в качестве первичных используют данные о характере гетерогенного равновесия полупроводник – примесь. Такая возможность была нами рассмотрена в работах [319 – 321]. При сопоставлении полученных результатов для германия и кремния с графиками Дж. Блэкмора получено вполне удовлетворительное согласие.

5. Уравнение кривой ликвидуса и термодинамический анализ систем с инконгруэнтно плавящимся соединением

Как было показано выше, методы термодинамики растворов дают возможность аналитически описать кривую ликвидуса в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями. Опираясь на этот подход, авторы предприняли попытку [322] получить единое уравнение кривой ликвидуса в системе с каскадом перитектических превращений, которое должно учитывать физико-химическую сущность инконгруэнтного плавления для каждого соединения.

Допустим, что протяженность областей твердых растворов на основе соединений и компонента B пренебрежимо мала и ее можно не принимать в расчет. Запишем перитектическую реакцию (VI. 37) с учетом соотношений масс образующих фаз:

$$A_m B_n^S \rightleftharpoons x(1-p)\,A_{\text{нас}}^L + x\,p\,B_{\text{нас}}^L + y\,A_k B_l^S, \qquad \text{(VI. 153)}$$

где, согласно материальному балансу,

$$x = [m/(1-p)] + k[n - p(m+n)]/(1-p) \times$$

$$\times\ [p(k+l) - l], \qquad \text{(VI. 154)}$$

$$y = [m\,p - n(1-p)]\,/\,[p(k+l) - l]. \qquad \text{(VI. 155)}$$

Тогда изменение энергии Гиббса при перитектической реакции (VI. 37) можно представить в виде

$$\Delta G_p = x(1-p)\,\mu_A^L + x\,p\,\mu_B^L + y\,\mu_{A_k B_l}^{\circ S} - \mu_{A_m B_n}^{\circ S} = 0. \qquad \text{(VI. 156)}$$

Здесь верхний индекс "о" относится к чистому веществу. Подставляя в формулу (VI. 156) развернутое выражение для химических потенциалов μ_i^L и используя модель регулярного раствора для описания жидкой фазы, после несложных преобразований получим

$$\Delta G_p = x(1 - p)\,\mu_A^{\circ\,L} + x\,p\,\mu_B^{\circ\,L} + x(1 - p)R\,T_p \ln(1 - p) + x\,p\,R\,T_p \ln p + x\,p(1 - p)\,\omega^L + y\,\mu_{A_kB_l}^{\circ\,S} - \mu_{A_mB_n}^{\circ\,S} = 0, \quad \text{(VI. 157)}$$

где ω^L – энергия смешения компонентов в жидкой фазе.

Для удобства дальнейших расчетов прибавим к выражению (VI. 157) и вычтем из него величину $n\,\mu_B^{\circ\,L}$. Далее учтем что

$$i\,\mu_A^{\circ\,L} + j\,\mu_B^{\circ\,L} - \mu_{A_iB_j}^{\circ\,S} = -\Delta G^S_{f(A_iB_j)}. \quad \text{(VI. 158)}$$

Принимая во внимание соотношения (VI. 155) и (VI. 158), получим

$$\Delta G_p = -\Delta G^S_{f(A_mB_n)} + y\,\Delta G^S_{f(A_kB_l)} + x(1 - p)\,R\,T_p \ln(1 - p) + x\,p\,R\,T_p \ln p + x\,p(1 - p)\,\omega^L = 0.$$

В этом выражении ΔG_f^S – энергия Гиббса образования твердых соединений A_mB_n и A_kB_l из жидких компонентов A и B.

Раскрывая выражение для ΔG_p и ΔG_f, согласно формуле (I. 147), на основе уравнения (VI. 158) получим

$$\Delta H_p - T_p\,\Delta S_p = -\Delta H^S_{f(A_mB_n)} + T_p\,\Delta S^S_{f(A_mB_n)} + y\,\Delta H^S_{f(A_kB_l)} - y\,T_p\,\Delta S^S_{f(A_kB_l)} + x(1 - p)R\,T_p \ln(1 - p) + x\,p\,R\,T_p \ln p + x\,p(1 - p)\,\omega^L = 0. \quad \text{(VI. 159)}$$

Отсюда, объединяя члены, не содержащие T_p, найдем следующее выражение для энтальпии рассматриваемой перитектической реакции:

$$\Delta H_p = -\Delta H^S_{f(A_mB_n)} + y\,\Delta H^S_{f(A_kB_l)} + x\,p(1 - p)\,\omega^L. \quad \text{(VI. 160)}$$

Аналогично из членов при T_p получим выражение для энтропии перитектической реакции:

$$\Delta S_p = -\Delta S^S_{f(A_mB_n)} + y\,\Delta S^S_{f(A_kB_l)} - x\,R(1 - p)\ln(1 - p) - x\,p\,R\ln p. \quad \text{(VI. 161)}$$

Решая уравнения (VI. 160) и (VI. 161) относительно $\Delta H^S_{f(A_mB_n)}$, $\Delta S^S_{f(A_mB_n)}$ и подставляя результаты в уравнение Бребрика (VI. 33), получим следующее аналитическое выражение кривой ликвидуса инконгруэнтно плавящегося соединения в приближении теории регулярных растворов:

$$T = \frac{-\Delta H_p + y\,\Delta H^S_{f(A_kB_l)} + \omega^L [xp(1-p) - }{-\Delta S_p + y\Delta S^S_{f(A_kB_l)} - R\ln[(1-p)^{x(1-p)}p^{xp}] + } \cdots$$

$$\cdots \frac{-m(x^L_B)^2 - n(1 - x^L_B)^2]}{+R\ln[(1-x^L_B)^m (x^L_B)^n]}, \qquad \text{(VI. 162)}$$

где x_B – концентрация жидкого раствора, соответствующая ликвидусу при данной температуре.

В данном случае мы пренебрегаем температурной зависимостью энтальпии и энтропии образования соединения A_mB_n, полагая ее незначительной.

Это уравнение отличается тем, что в него заложены параметры перитектического превращения p, ΔH_p, ΔS_p, а также термодинамические характеристики образования фазы, кристаллизующейся первично выше температуры перитектической реакции образования соединения A_mB_n. Следовательно, при переходе через перитектическую горизонталь в область более высоких температур вид уравнения (VI. 162) изменится за счет именно этих характеристик.

Когда выше T_p кристаллизуется инконгруэнтно плавящееся соединение A_kB_l (см. рис. 62), кривая ликвидуса pp' будет описываться уравнением, аналогичным (VI. 162), однако вместо p, ΔH_p и ΔS_p в нем будут фигурировать параметры следующего, перитектического превращения, т.е. p', $\Delta H'_p$ и $\Delta S'_p$ соответственно, а вместо $\Delta H^S_{f(A_kB_l)}$ и $\Delta S^S_{f(A_kB_l)}$ – параметры образования β-фазы.

Соответствующим образом изменяются параметры x и y, определяемые из уравнений (VI. 154) и (VI. 155).

Если соединение A_kB_l правится конгруэнтно, то, очевидно, параметры перитектического превращения в уравнении (VI. 162) будут отсутствовать, и в этом случае

$$T = \frac{\Delta H^S_{f(A_kB_l)} - \omega^L [k(x^L_B)^2 + l(1 - x^L_B)^2]}{\Delta S^S_{f(A_kB_l)} + R\ln(1 - x^L_B)^k (x^L_B)^l}, \qquad \text{(VI. 163)}$$

т.е. получаем уравнение Бребрика (VI. 33), в котором коэффициенты активности записаны согласно теории регулярных растворов.

Наконец, если устойчив твердый раствор на основе компонента B и растворимость незначительна, то, очевидно, $k = 0$, $l = 1$, и тогда

$$T = [\Delta H^{\circ}_{m,B} + \omega^L (1 - x^L_B)^2 / (\Delta S^{\circ}_{m,B} - R\ln x^L_B). \qquad \text{(VI. 164)}$$

Нетрудно заметить, что это уравнение эквивалентно известному уравнению Каменецкой.

Предлагаемый подход к описанию кривой ликвидуса в системе с инконгруэнтным соединением позволяет по диаграмме состояния, пост-

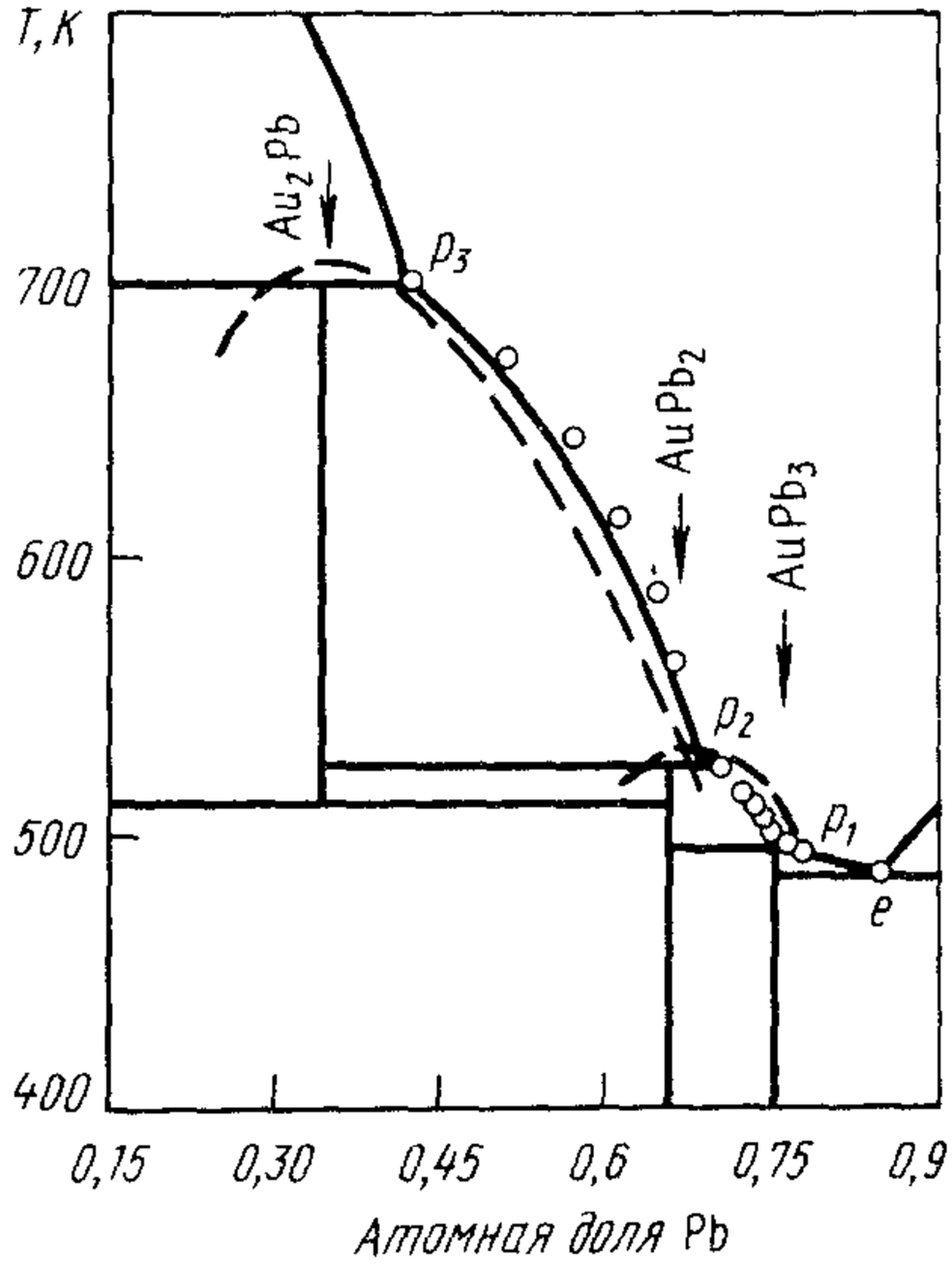


Рис. 67. Сопоставление рассчитанных по уравнению (VI. 162) и экспериментальных [323] кривых ликвидуса в системе золото – свинец

роенной экспериментально, судить о таких важных термодинамических параметрах, как ΔH_p, ΔS_p, $\Delta H^S_{f(A_kB_l)}$ и $\Delta S^S_{f(A_kB_l)}$.

Проведенный анализ носит общий характер и не зависит от выбора модели раствора. Модель может быть любой, вплоть до формально-математической, использующей ряды любой протяженности.

В заключение проиллюстрируем рассмотренный метод на примере системы Au – Pb, в которой имеется "каскад" из трех перитектических реакций (рис. 67), отвечающих образованию соединений $AuPb_3$, $AuPb_2$ и Au_2Pb.

Для этой системы с помощью уравнения (VI. 152) были рассчитаны участки кривой ликвидуса ep_1, p_1p_2 и p_2p_3, соответствующие первичной кристаллизации указанных соединений. Результаты расчета показаны сплошной линией. Пунктиром отмечены результаты расчетов по урав-

Таблица 3. **Термодинамические свойства инконгруэнтно плавящихся соединений и параметры перитектических реакций в системе Au – Pb**

Соединение	T_p, К	ΔH_p, кДж/моль	$-\Delta H^S_f$, кДж/моль	$-\Delta S^S_f$, Дж/(моль × × град)	$-\Delta G^S_f$, кДж/моль	$-\Delta G^S_f$, кДж/моль [324]
Au_2Pb	691	32,6	48,6	37,7	22,6	30,6
$AuPb_2$	527	23,9*	38,9	37,7	17,5	20,5
$AuPb_3$	490	67,4	88,7	136,0	22,2	–

* Звездочкой отмечено значение ΔH_p для $AuPb_2$, полученное экспериментально [324, 325].

нению Бребрика, а точками — данные термического анализа [323]. Как видно на рис. 67, согласие расчетных и экспериментальных данных хорошее.

По диаграмме состояния были рассчитаны значения энтальпий перитектических реакций, а также термодинамические параметры образования соединений из жидких компонентов. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

В последнем столбце помещены значения энергии Гиббса для соединений Au_2Pb и $AuPb_2$, образованных из жидких компонентов при соответствующей T_p [324]. Как видно из сравнения с рассчитанными в нашей работе величинами ΔG_f^S, согласие достаточно хорошее, что указывает на приемлемый выбор модели и корректность общего подхода.

6. Аналитическое описание кривых фазовых равновесий на основе теории ассоциированных растворов

Кривые моновариантных равновесий в бинарных системах с промежуточными фазами и в квазибинарных системах, образованных на основе компонентов-соединений, хорошо описываются с помощью теории ассоциированных растворов. Рассмотрим этот подход и дадим аналитический аппарат для расчета кривых ликвидуса.

Квазибинарные разрезы типа $A_mB_n - C_pD_q$

Предположим, что компоненты-соединения практически не диссоциируют в твердом растворе и существенно диссоциируют в жидком. В этом случае при $p = \text{const}$ можно записать для твердого раствора

$$\mu^S_{A_mB_n} = \mu^{\circ S}_{A_mB_n} + R\,T \ln \gamma^S_{A_mB_n}(1 - x^S_{A_mB_n}), \qquad \text{(VI. 165)}$$

$$\mu^S_{C_pD_q} = \mu^{\circ S}_{C_pD_q} + R\,T \ln \gamma^S_{C_pD_q}(1 - x^S_{C_pD_q}), \qquad \text{(VI. 166)}$$

для жидкого раствора, учитывая химические равновесия

$$A_mB_n \rightleftharpoons m\,A_1 + n\,B_1, \qquad \text{(VI. 167)}$$

$$C_pD_q \rightleftharpoons p\,C_1 + q\,D_1, \qquad \text{(VI. 168)}$$

соотношения вида

$$\mu^L_{A_mB_n} = m\,\mu^L_{A_1} + n\,\mu^L_{B_1}, \qquad \text{(VI. 169)}$$

$$\mu^L_{C_pD_q} = p\,\mu^L_{C_1} + q\,\mu^L_{D_1}. \qquad \text{(VI. 170)}$$

Здесь $\mu^L_{i_1}$ — химические потенциалы мономерных форм в квазибинарном растворе ($i = A, B, C, D$), $\mu_{A_mB_n}$ и $\mu_{C_pD_q}$ — химические потенциалы соединений A_mB_n и C_pD_q соответственно.

С учетом формул (VI. 169) и (VI. 170) условия фазовых равновесий в системе $A_mB_n - C_pD_q$ приобретают вид

$$\mu^{S}_{A_mB_n} = \mu^{L}_{A_mB_n} = m\,\mu^{L}_{A_1} + n\,\mu^{L}_{B_1}, \qquad \text{(VI. 171)}$$

$$\mu^{S}_{C_pD_q} = \mu^{L}_{C_pD_q} = p\,\mu^{L}_{C_1} + q\,\mu^{L}_{D_1}. \qquad \text{(VI. 172)}$$

Раскрыв значения для химических потенциалов мономерных форм и компонентов-соединений в выражениях (VI. 171) и (VI. 172) при симметричной системе сравнения, придем к формулам

$$R\,T \ln \gamma^{S}_{A_mB_n}\, x^{S}_{A_mB_n} = m\,\mu^{\circ\,L}_{A_1} + n\,\mu^{\circ\,L}_{B_1} - \mu^{\circ\,S}_{A_mB_n} + R\,T \ln a^{m}_{A_1}\, a^{n}_{B_1}, \qquad \text{(VI. 173)}$$

$$R\,T \ln \gamma^{S}_{C_pD_q}\, x^{S}_{C_pD_q} = p\,\mu^{\circ\,L}_{C_1} + q\,\mu^{\circ\,L}_{D_1} - \mu^{\circ\,S}_{C_pD_q} + R\,T \ln a^{p}_{C_1}\, a^{q}_{D_1}, \qquad \text{(VI. 174)}$$

где $\gamma^{S}_{A_mB_n}$ и $\gamma^{S}_{C_pD_q}$, $x^{S}_{A_mB_n}$ и $x^{S}_{C_pD_q}$ – коэффициенты активности и мольные доли компонентов – соединений A_mB_n и C_pD_q в твердых квазибинарных растворах, $\mu^{\circ\,L}$ – стандартные, химические потенциалы мономерных форм A_1, B_1, C_1 и D_1, отвечающие их химическим потенциалам в расплавах чистых соединений A_mB_n и C_pD_q, a_i – активности мономерных форм в жидких квазибинарных растворах.

На основании формул (VI. 169), (VI. 170) для чистых соединений A_mB_n и C_pD_q имеем

$$\mu^{\circ\,L}_{A_mB_n} = m\,\mu^{\circ\,L}_{A_1} + n\,\mu^{\circ\,L}_{B_1} + R\,T \ln a^{*}_{A_1}\, a^{*}_{B_1}, \qquad \text{(VI. 175)}$$

$$\mu^{\circ\,L}_{C_pD_q} = p\,\mu^{\circ\,L}_{C_1} + q\,\mu^{\circ\,L}_{D_1} + R\,T \ln a^{*}_{C_1}\, a^{*}_{D_1}, \qquad \text{(VI. 176)}$$

где звездочка относится к расплаву чистого соединения. Принимая во внимание формулы (VI. 7), (VI. 175) и (VI. 176) на основании уравнений (VI. 173) и (VI. 174) получим следующие соотношения:

$$R\,T \ln \gamma^{S}_{A_mB_n}\, x^{S}_{A_mB_n} = \Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n}\,(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - T) + \int_{T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}^{T} \Delta c^{S\to L}_{p,\,A_mB_n}\,\mathrm{d}\,T - T \int_{T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}^{T} \Delta c^{S\to L}_{p,\,A_mB_n} \times \mathrm{d} \ln T + R\,T \ln \frac{(a^{L}_{A_1})^{m}\,(a^{L}_{B_1})^{n}}{(a^{*\,L}_{A_1})^{m}\,(a^{*\,L}_{B})^{n}}, \qquad \text{(VI. 177)}$$

$$R\,T \ln \gamma^{S}_{C_pD_q}\, x^{S}_{C_pD_q} = \Delta S^{\circ}_{m,\,C_pD_q}\,(T^{\circ}_{m,\,C_pD_q} - T) +$$

$$+ \int_{T^{\circ}_{m,\,C_pD_q}}^{T} \Delta c^{S\to L}_{p,\,C_pD_q}\, \mathrm{d}\,T - T \int_{T^{\circ}_{m,\,C_pD_q}}^{T} \Delta c^{S\to L}_{p,\,C_pD_q} \times$$

$$\times\ \mathrm{d}\ln T + R\,T \ln \frac{(a^{L}_{C_1})^{p} (a^{L}_{D_1})^{q}}{(a^{*\,L}_{C_1})^{p} (a^{*\,L}_{D_1})^{q}}\ . \qquad \text{(VI. 178)}$$

Уравнения (VI. 177) и (VI. 178) – термодинамически строгие и используются для аналитического описания кривых или изотермических сечений поверхности ликвидуса в двойных, тройных и более сложных системах, где наблюдаются фазовые равновесия твердых соединений или их растворов с расплавом.

Соотношения (VI. 177) и (VI. 178) оказываются весьма полезными при решении конкретных задач на основе моделей ассоциированных растворов.

С помощью уравнений (VI. 177) и (VI. 178) можно установить явную взаимосвязь температур моновариантных равновесий с параметрами диссоциации соединений. Покажем это на примере квазибинарного разреза $AC - BC$.

Для идеального ассоциированного раствора соблюдается равенство

$$K_x = K^{*}_x\,, \qquad \text{(VI. 179)}$$

где K_x – константа диссоциации соединения в растворе, K^{*}_x – константа диссоциации чистого соединения. Раскрывая выражения для K_x и K^{*}_x можно записать:

$$\frac{x^{L}_{A_1}\, x^{L}_{C_1}}{x^{*\,L}_{A_1}\, x^{*\,L}_{A_1}} = \frac{x^{L}_{AC}}{x^{*\,L}_{AC}}\,, \quad \frac{x^{L}_{B_1}\, x^{L}_{C_1}}{x^{*\,L}_{B_1}\, x^{*\,L}_{C_1}} = \frac{x_{BC}}{x^{*\,L}_{BC}}\ . \qquad \text{(VI. 180)}$$

Учитывая выражения (VI. 180) и пренебрегая температурной зависимостью теплот и энтропий плавления соединений, на основании формул (VI. 177) и (VI. 178) будем иметь:

$$R\,T \ln \gamma^{S}_{AC}\ x^{S}_{AC} = \Delta S^{\circ}_{m,\,AC}(T - T^{\circ}_{m,\,AC}) +$$

$$+ RT \ln (x^{L}_{AC}/x^{*\,L}_{AC}), \qquad \text{(VI. 181)}$$

$$RT \ln \gamma^{S}_{BC}\ x^{S}_{BC} = \Delta S^{\circ}_{m,\,BC}(T - T^{\circ}_{m,\,BC}) +$$

$$+ RT \ln (x^{L}_{BC}/x^{*\,L}_{BC})\ . \qquad \text{(VI. 182)}$$

Выразим мольные доли ассоциатов x^{L}_{AC} и x^{L}_{BC} через степени диссоциации соединений α_{AC} и α_{BC} в жидких растворах. По определению, последние величины можно оценить по формулам:

$$\alpha_{AC} = \frac{n_{A_1} + n_{C_1}}{n_A + n_C} = \frac{x_{A_1} + x_{C_1}}{1 - x_{B_1} + x_{AC}}, \qquad \text{(VI. 183)}$$

$$\alpha_{BC} = \frac{n_{B_1} + n_{C_1}}{n_B + n_C} = \frac{x_{B_1} + x_{C_1}}{1 - x_{A_1} + x_{BC}}. \qquad \text{(VI. 184)}$$

Используя закон сохранения масс, с помощью несложных преобразований легко убедиться, что

$$x^L_{A_1} = x^L_A (1 + x^L_{AC} + x^L_{BC}) - x^L_{AC}, \qquad \text{(VI. 185)}$$

$$x^L_{B_1} = x^L_B (1 + x^L_{AC} + x^L_{BC}) - x^L_{BC}, \qquad \text{(VI. 186)}$$

$$x^L_{C_1} = x^L_C (1 + x^L_{AC} + x^L_{BC}) - x^L_{BC}. \qquad \text{(VI. 187)}$$

Решив уравнения (VI. 183) и (VI. 185) – (VI. 187) относительно x^L_{AC} и x^L_{BC}, получим:

$$x^L_{AC} = \frac{2(1 - \alpha^L_{AC})(1 - x^L_B) - (1 - \alpha^L_{BC})(1 - x^L_A)}{3 - (1 - \alpha^L_{BC})(1 - x^L_A) - (1 - \alpha^L_{AC})(1 - x^L_B)}, \qquad \text{(VI. 188)}$$

$$x^L_{BC} = \frac{2(1 - \alpha^L_{BC})(1 - x^L_A) - (1 - \alpha^L_{AC})(1 - x^L_B)}{3 - (1 - \alpha^L_{BC})(1 - x^L_A) - (1 - \alpha^L_{AC})(1 - x^L_B)}. \qquad \text{(VI. 189)}$$

Для квазибинарного разреза $AC - BC$ аналитическая концентрация $x^L_C = x^L_A + x^L_B = 0{,}5$. Отсюда вытекает равенство

$$2x^L_A + 2x^L_B = 1, \qquad \text{(VI. 190)}$$

которое позволяет ввести новые переменные

$$x'^L = 2x^L_A, \quad 1 - x'^L = 2x^L_B. \qquad \text{(VI. 191)}$$

Подставив значения (VI. 191) в уравнения (VI. 188) и (VI. 189), получим

$$x^L_{AC} = \frac{2(1 - \alpha^L_{AC})(1 + x'^L) - (1 - \alpha^L_{BC})(2 - x'^L)}{6 - (1 - \alpha^L_{BC})(2 - x'^L) - (1 - \alpha^L_{AC})(1 + x'^L)}, \qquad \text{(VI. 192)}$$

$$x'_{BC} = \frac{2(1 - \alpha^L_{BC})(2 - x'^L) - (1 - \alpha^L_{AC})(2 - x'^L)}{6 - (1 - \alpha^L_{BC})(2 - x'^L) - (1 - \alpha^L_{AC})(1 + x'^L)}. \qquad \text{(VI. 193)}$$

В точках, отвечающих составам соединений ($x' = 1$), соотношения (VI. 192) и (VI. 193) принимают вид:

$$x^{*L}_{AC} = \frac{1 - \alpha^{oL}_{AC}}{1 + \alpha^{oL}_{AC}},$$

$$x^{*L}_{BC} = \frac{1 - \alpha^{oL}_{BC}}{7 + \alpha^{oL}_{BC}}, \qquad \text{(VI. 194)}$$

где α^o – степень диссоциации чистого соединения при температуре T. Объединив выражения (VI. 192) – (VI. 194) с формулами (VI. 181) и (VI. 182), получим уравнения, связывающие температуры моновариантных равновесий в квазибинарных системах $AC - BC$ с параметрами диссоциации соединений AC и BC в жидкой фазе. вида:

$$RT \ln \gamma^S_{AC}\, x^S_{AB} = \ln \frac{2(1 + x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{AC}) - (2 - x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{BC})}{6 - (2 - x'^{L})(1 - \alpha_{BC}) \quad (1 + x'^{L})(1 - \alpha_{AC})} -$$

$$- RT \ln \frac{1 - \alpha^{o\,L}_{AC}}{1 + \alpha^{o\,L}_{AC}} + \Delta S^{o}_{m,\,AC}(T - T^{o}_{m,\,AC}), \qquad \text{(VI. 195)}$$

$$RT \gamma^S_{BC}\, x^S_{BC} = RT \ln \frac{2(2 - x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{BC}) - (1 + x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{AC})}{6 - (2 - x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{BC}) - (1 + x'^{L})(1 - \alpha^{L}_{AC})} -$$

$$- RT \ln \frac{1 - \alpha^{o\,L}_{BC}}{1 + \alpha^{o\,L}_{BC}} + \Delta S^{o}_{m,\,BC}(T - T^{o}_{m,\,BC}). \qquad \text{(VI. 196)}$$

Очевидно, что основная предпосылка [см. уравнение (VI. 179)], положенная в основу соотношений вывода (VI. 195) и (VI. 196), является весьма грубым допущением применительно к реальным растворам, поскольку при таком подходе не учитывают влияние растворителя на константу диссоциации соединения. По этой причине соотношения (VI. 195) и (VI. 196) весьма ограниченно применяют для описания кривых моновариантных равновесий.

В работе [327] на основе выражений (VI. 195) и (VI. 196) проанализирован случай, когда соединения AC и BC сравнительно мало диссоциируют в растворе ($\alpha < 0{,}2$) и, следовательно, приближенно можно принять, что

$$1 - \alpha_{AC} \approx 1 - \alpha_{BC}. \qquad \text{(VI. 197)}$$

Любопытно, что тогда соотношения (VI. 195) и (VI. 196) по форме записи

$$RT \ln \gamma^S_{AC}(1 - x^S_{AC}) = \Delta S^{o}_{m,\,AC}(T - T^{o}_{m,\,AC}) + RT \ln x'^{L}, \qquad \text{(VI. 198)}$$

$$RT \ln \gamma^S_{BC}(1 - x^S_{BC}) = \Delta S^{o}_{m,\,BC}(T - T^{o}_{m,\,BC}) + RT \ln (1 - x'^{L}) \qquad \text{(VI. 199)}$$

ничем не отличаются от уравнений кривых фазовых равновесий в бинарных системах, где жидкая фаза рассматривается как идеальный раствор.

Уравнения кривых моновариантных равновесий в квазибинарных системах можно записать на основе более сложных моделей ассоциированных растворов, когда учитывают не только сами ассоциаты, но и их неидеальное поведение, используя выражения (VI. 177) и (VI. 178) и соответствующие формулы для γ_i. Получаемые при этом соотношения включают в себя очень большое число параметров. Так, квазисубрегулярное приближение для смеси с двумя ассоциатами наряду с 4 энтальпийными и энтропийными характеристиками реакций ассоциаций содержит еще 60 энергетических параметров межчастичного взаимодействия. На практике приближенно оценивают энергетические параметры, учитывая специфику рассматриваемой системы. В этих случаях

они не имеют строгого физического смысла и являются просто подгоночными.

Таким образом сложные модели ассоциированного раствора как бы объединяют в себе два подхода: молекулярный, имеющий ясный физический смысл, и формально-математический. По-существу они полуэмпирические. Рассмотрим применение к описанию модели регулярного ассоциированного раствора кривых моновариантных равновесий на примере бинарных систем $A - B$.

Бинарные системы $A - B$ с промежуточным соединением AB

Рассмотрим бинарную систему $A - B$, в которой образуется конгруэнтно плавящееся соединение A_mB_n. Представим реакцию диссоциации A_mB_n в растворе в виде уравнения

$$A_mB_n \rightleftharpoons m\,A_1 + n\,B_1 \,. \qquad \text{(VI. 200)}$$

Предположим, что трехкомпонентный раствор, состоящий из мономеров A_1, B_1 и ассоциатов A_mB_n является регулярным, т.е. коэффициенты активности γ_{A_1}, γ_{B_1} и $\gamma_{A_mB_n}$ определяются выражениями:

$$RT \ln \gamma_{A_1} = x^2_{B_1}\,\alpha_{A_1-B_1} + x^2_{AB}\,\alpha_{A_1-AB} +$$

$$+ x_{B_1}\,x_{AB}(\alpha_{A_1-AB} - \alpha_{B_1-AB} + \alpha_{A_1-B_1}), \qquad \text{(VI. 201)}$$

$$RT \ln \gamma_{B_1} = x^2_{AB}\,\alpha_{B_1-AB} + x^2_{A_1}\,\alpha_{A_1-B_1} +$$

$$+ x_{A_1}\,x_{AB}(\alpha_{B_1-AB} + \alpha_{A_1-B_1} - \alpha_{A_1-AB}), \qquad \text{(VI. 202)}$$

$$RT \ln \gamma_{AB} = x^2_{A_1}\,\alpha_{A_1-AB} + x^2_{B_1}\,\alpha_{B_1-AB} +$$

$$+ x_{A_1}\,x_{B_1}(\alpha_{A_1-AB} + \alpha_{B_1-AB} - \alpha_{A_1B_1}). \qquad \text{(VI. 203)}$$

Ликвидус, отвечающий первичной кристаллизации соединения A_mB_n в бинарной системе $A - B$ можно рассчитать с помощью соотношения (VI. 177), положив $\gamma^S_{A_mB_n} = 1$, $x^S_{A_mB_n} = 1$, и $\Delta c^{S \to L}_{p,\,A_mB_n} = 0$. Выражение (VI. 177) в этом случае приобретает вид:

$$RT \ln \frac{x^m_{A_1}\,x^n_{B_1}}{x^{*\,m}_{A_1}\,x^{*\,n}_{B_1}} \cdot \frac{\gamma^m_{A_1}\,\gamma^n_{B_1}}{\gamma^{*\,m}_{A_1}\,\gamma^{*\,n}_{B_1}} =$$

$$= \Delta S^{o}_{m,\,A_mB_n}(T - T^{o}_{m,\,A_mB_n}), \qquad \text{(VI. 204)}$$

где x_{A_1} и x_{B_1}, γ_{A_1} и γ_{B_1} – мольные доли и коэффициенты активностей мономеров A и B в бинарном растворе A и B соответственно.

Получим уравнение (VI. 204) в форме, удобной для практического использования, выразив величины γ_i и x_i в нем через экспериментально определяемые или подлежащиеся оценке характеристики.

Для нахождения γ_i мономерных форм A_1 и B_1, вместо формул (VI. 201) – (VI. 203), воспользуемся приближенными соотношениями вида [328]

$$RT \ln \gamma_{A_1} = \omega^* x_B^2 , \qquad \text{(VI. 205)}$$

$$RT \ln \gamma_{B_1} = \omega^* x_A^2 , \qquad \text{(VI. 206)}$$

где ω^* – эмпирический параметр, учитывающий взаимодействие между структурными единицами раствора.

Согласно работе [328], в случае полной ассоциации ($K_l = 0$)

$$\omega^* = \omega_{A_1(B_1) - A_m B_n} , \qquad \text{(VI. 207)}$$

а при полной диссоциации ($K_l = \infty$)

$$\omega^* = \omega_{A-B} . \qquad \text{(VI. 208)}$$

Коэффициент активности $\gamma_{A_m B_n}$ связан с γ_{A_1} и γ_{B_1} через соотношение Гиббса – Дюгема вида:

$$x_{A_1} \, \mathrm{d} \ln \gamma_{A_1} + x_{B_1} \, \mathrm{d} \ln \gamma_{B_1} + x_{A_m B_n} \, \mathrm{d} \ln \gamma_{A_m B_n} = 0 . \qquad \text{(VI. 209)}$$

Подставив в уравнение (VI. 209) значения x_{A_1} и x_{B_1}, определяемые равенствами типа

$$x_{A_1} = x_A - [m - x_A (m + n - 1)] x_{A_m B_n} , \qquad \text{(VI. 210)}$$

$$x_{B_1} = x_B - [n - x_B (m + n - 1)] x_{A_m B_n} , \qquad \text{(VI. 211)}$$

и значения дифференциалов $\mathrm{d} \ln \gamma_{A_1}$ и $\mathrm{d} \ln \gamma_{B_1}$, которые легко получить из выражений (VI. 205) и (VI. 206) интегрированием в пределах от $x_2 = n/(m+n)$ до текущего значения x_2 с учетом нормировки

$$\lim_{x_2 \to n/(m+n)} \gamma_{A_m B_n} = 1 , \qquad \text{(VI. 212)}$$

найдем следующее уравнение для $\gamma_{A_m B_n}$

$$\gamma_{A_m B_n} = \exp [\omega^* (n x_A - m x_B)^2 / (m + n) RT] . \qquad \text{(VI. 213)}$$

На основании закона действующих масс для реакции (VI. 200) в форме

$$K_l = \frac{x_{A_1}^m \; x_{B_1}^n}{x_{A_m B_n}} \; \frac{\gamma_{A_1}^m \; \gamma_{B_1}^n}{\gamma_{A_m B_n}} \qquad \text{(VI. 214)}$$

с учетом соотношений (VI. 205), (VI. 206) и (VI. 213) придем к выражению

$$K_l = K_x \exp \left(\frac{mn}{m+n} \; \frac{\omega^*}{RT} \right) , \qquad \text{(VI. 215)}$$

где

$$K_x = x_{A_1}^m \; x_{B_1}^n / x_{A_m B_n} . \qquad \text{(VI. 216)}$$

Из этого выражения следует, что в регулярном ассоциированном растворе константа K_x так же как и в идеальном ассоциированном растворе, не зависит от концентрации, т.е. влияние компонентов A и B на диссоциацию соединения A_mB_n при разбавлении ими расплава A_mB_n оказывается одинаковым.

Следствием этого заключения является равенство:

$$x_{A_1}^m \; x_{B_1}^n / x_{A_1}^{*\,m} \; x_{B_1}^{*\,n} = x_{A_mB_n} / x^*_{A_mB_n} \,. \qquad \text{(VI. 217)}$$

С учетом выражений (VI. 205), (VI. 206) и (VI. 217) уравнение (VI. 204) преобразуется к виду:

$$RT \ln \frac{x_{A_mB_n}}{x^*_{A_mB_n}} + (m + n)\,\omega^*(x_B - \frac{n}{m+n})^2 =$$

$$= \Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n} (T - T^{\circ}_{A_mB_n}) \,. \qquad \text{(VI. 218)}$$

Введем в уравнение (VI. 218) вместо $x_{A_mB_n}$ параметр диссоциации соединения A_mB_n в растворе p. По определению, p – суммарная доля мономерных частиц A_1 и B_1, которую рассчитывают по формуле

$$p = \frac{n_{A_1} + n_{B_1}}{n_A + n_B} = \frac{1 - x_{A_mB_n}}{1 + (m + n - 1)x_{A_mB_n}} \,. \qquad \text{(VI. 219)}$$

Отсюда

$$x_{A_mB_n} = \frac{1 - p}{1 + (m + n - 1)p} \,. \qquad \text{(VI. 220)}$$

Опираясь на понятие степени диссоциации соединения A_mB_n ($\alpha^L_{A_mB_n}$), можно установить связь параметра p с величиной $\alpha^L_{A_mB_n}$. Нетрудно убедиться, что для растворов, более богатых компонентом A по сравнению с составом соединения

$$p = x_B \left(\frac{x_A}{x_B} - \frac{m}{n} + \alpha^L_{A_mB_n} \frac{m+n}{n} \right), \qquad \text{(VI. 221)}$$

для растворов, более богатых компонентом B по сравнению с составом соединения

$$P = x_A \left(\frac{x_B}{x_A} - \frac{n}{m} + \alpha^L_{A_mB_n} \frac{m+n}{n} \right). \qquad \text{(VI. 222)}$$

Из выражений (VI. 221) и (VI. 222) непосредственно следует, что в точке соединения $x_A = m/(m+n)$, $x_B = n/(m+n)$ параметр p совпадает по физическому смыслу со степенью диссоциации соединения A_mB_n

$$P \equiv \alpha^*_{A_mB_n} \,. \qquad \text{(VI. 223)}$$

Подставив равенство (VI. 220) с учетом (VI. 223) в выражение (VI. 218), получим уравнение ликвидуса, отвечающего первичной крис-

таллизации конгруэнтно плавящегося соединения $A_m B_n$, когда жидкий раствор является регулярной ассоциированной смесью:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n} + (m+n)\,\omega^*\left(x_B - \frac{n}{m+n}\right)^2}{R \ln S(x_B) + \Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}, \qquad \text{(VI. 224)}$$

где

$$S(x) = \frac{1 - \alpha^*_{A_mB_n}}{1 + (m+n-1)\alpha^*_{A_mB_n}} \cdot \frac{1 + (m+n-1)p}{1-p}. \qquad \text{(VI. 225)}$$

При $m = n = 1$ выражение (VI. 224) после несложных преобразований переходит в известную формулу, полученную А. Джорданом [328]:

$$T = \frac{\Delta h^{\circ}_{m,\,AB} + 2\,\omega^*(x_B - 0{,}5)^2}{R \ln S(x_B) + \Delta S^{\circ}_{m,\,AB}}, \qquad \text{(VI. 226)}$$

Согласно формуле (VI. 225),

$$S(x_B) = \frac{1 - \alpha^*_{AB}}{1 + \alpha_{AB}} \cdot \frac{1+p}{1-p}. \qquad \text{(VI. 227)}$$

Преобразуем это уравнение к другому виду. После подстановки выражения (VI. 220) в (VI. 210) и (VI. 211) нетрудно убедиться, что

$$x_{A_1} = \frac{n\,x_A - m\,x_B + m\,p}{1 + (m+n-1)p}, \qquad \text{(VI. 228)}$$

$$x_{B_1} = \frac{m\,x_B - n\,x_A + n\,p}{1 + (m+n-1)p}. \qquad \text{(VI. 229)}$$

С помощью выражений (VI. 220), (VI. 228) и (VI. 229) на основании формулы (VI. 216) при $m = n = 1$ получим следующую взаимосвязь:

$$P^2 = 1 - 4\,x_A\,x_B/(K_x + 1). \qquad \text{(VI. 230)}$$

Поскольку в соответствии с уравнением (VI. 215) в нашем рассмотрении

$$K_l = K^*_x, \qquad \text{(VI. 231)}$$

используя равенство

$$K^*_x = (\alpha^*_{AB})^2/[1 - (\alpha^*_{AB})^2],$$

на основании формулы (VI. 230) можем записать

$$p^2 = 1 - 4\,x_A\,x_B\,[1 - (\alpha^*_{AB})^2]. \qquad \text{(VI. 232)}$$

С учетом формулы (VI. 232) вместо выражения (VI. 227) найдем

$$S(x_B) = \frac{(1+P)^2}{1 + (\alpha^*_{AB})^2} \cdot \frac{1}{4\,x_A x_B}. \qquad \text{(VI. 233)}$$

Используя соотношения (VI. 226) и (VI. 227), рассмотрим несколько случаев.

1. При полной диссоциации соединения AB в жидкой фазе ($\alpha^*_{AB} = 1$ и $P = 1$) выражение (VI. 227) преобразуется к виду

$$S(x_B) = 1/4\, x_A\, x_B\,. \qquad \text{(VI. 234)}$$

При этом выполняется равенство (VI. 208).

2. При полном отсутствии диссоциации AB жидкий раствор состоит либо из мономеров A_1 и ассоциатов AB (избыток компонента A), либо из мономеров B_1 и ассоциатов AB (избыток компонента B). Тогда, в соответствии с выражениями (VI. 221) и (VI. 222):

$$P + 1 = 2x_1, \quad x_A > x_B\,, \qquad \text{(VI. 235)}$$

$$P + 1 = 2x_B, \quad x_A < x_B\,. \qquad \text{(VI. 236)}$$

После подстановки выражений (VI. 235) и (VI. 236) с учетом (VI. 234) вместо (VI. 226) можем записать:

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,AB} + 2\,\omega_{A_1-AB}(x_B - 0{,}5)^2}{R\,\ln(x_A/x_B) + \Delta S^{\circ}_{m,\,AB}} \quad (x_A > x_B)\,, \qquad \text{(VI. 237)}$$

$$T = \frac{\Delta h^{\circ}_{m,\,AB} + 2\,\omega_{B_1-AB}(x_B - 0{,}5)^2}{R\,\ln(x_B/x_A) + \Delta S^{\circ}_{m,\,AB}} \quad (x_A < x_B)\,. \qquad \text{(VI. 238)}$$

Таким образом в данном случае фазовая диаграмма распадается как бы на две самостоятельные диаграммы $A - AB$ и $B - AB$, а соединение AB ведет себя как растворитель.

3. Промежуточный случай. А. Соединение AB диссоциирует в жидкой фазе незначительно (подход Джордана [328]).

Вычитая уравнение (VI. 238) из (VI. 226), получим для области составов $x_A < x_B$

$$\frac{1}{2}\ln[S(x_B)(x_A/x_B)] = \frac{\omega^* - \omega_{B_1-AB}}{RT}(x_B - 0{,}5)^2. \qquad \text{(VI. 239)}$$

Введя обозначение $(x_B - 0{,}5) = \Delta x$ и принимая во внимание формулы (VI. 232) и (VI. 233) на основании (VI. 239) можем записать

$$\ln(1 + \alpha^{\circ}_{AB}) + \frac{\omega^* - \omega_{B_1-AB}}{RT}(\Delta x)^2 =$$

$$= \ln\left\{\left[1 + 2\Delta x\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha^{\circ}_{AB}}{2\,\Delta x}\right)^2 - \alpha^{\circ 2}_{AB}}\right]/(1 + 2\Delta x)\right\}. \qquad \text{(VI. 240)}$$

Легко убедиться, что при $\alpha^{\circ}_{AB} \ll 1$ и значениях $2\Delta x > \alpha^{\circ}$ правую часть уравнения (VI. 240) с достаточно надежным приближением можно приравнять нулю, за исключением области, прилегающей к составу $x = 0{,}5$. Кроме того, для небольших значений α°_{AB}

$$\ln(1 + \alpha^{\circ}_{AB}) \approx \alpha^{\circ}_{AB}\,. \qquad \text{(VI. 241)}$$

Отсюда

$$\omega_{B_1-AB} \approx RT\,\frac{\alpha^{\circ}_{AB}}{(\Delta x)^2} + \omega^*, \qquad \text{(VI. 242)}$$

где ω_{B_1-AB} находится по уравнению (VI. 238), откуда

$$\omega_{B_1-AB} = \frac{RT\ln(x_A/x_B) + \Delta S^{\circ}_{m,AB}(T - T^{\circ}_{m,AB})}{2(\Delta x)^2}. \qquad \text{(VI. 243)}$$

Итоговое выражение (VI. 243) включает в себя два неизвестных параметра: ω^* и α°_{AB}, которые в принципе зависят от температуры.

Однако при небольших значениях α°_{AB} не слишком грубым приближением является $\alpha^{\circ}_{AB} \approx \text{const}$. Это допущение значительно упрощает расчеты и позволяет провести приблизительную оценку параметра α°_{AB} и ω^* графически путем построения линейной зависимости $\omega_{B_1-AB} = f(T/(\Delta x)^2)$. По тангенсу угла наклона этой прямой можно рассчитать α°_{AB}, а по величине отрезка, отсекаемого на ординате, значение ω^*. Понятно, что в рассматриваемом случае параметры α°_{AB} и ω^* утрачивают определенный физический смысл и являются просто подгоночными. Метод Джордана успешно применяли для описания фазовых равновесий в системах $A^{II} - B^{VI}$ и $A^{IV} - B^{VI}$ (где A^{II} – Zn, Cd, Ag, A^{IV} – Ge, Sn, Pb, B^{VI} – Se, Te) с мало диссоциирующими при плавлении промежуточными фазами $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ [327–333].

Б. Соединение AB значительно диссоциирует в жидкой фазе (подход Осамуры и Мураками [334]).

Модель регулярного частично ассоциированного раствора применима к анализу фазовых равновесий в системах, где диссоциация соединений AB в жидкой фазе идет достаточно глубоко. Исходная предпосылка модели $x_{AB} \ll 1$ допускает приближенные равенства

$$(1 + x_{AB})^2 \approx 1, \qquad \text{(VI. 244)}$$

$$x_{A_1} x_{B_1} \approx x_A x_B \qquad \text{(VI. 245)}$$

и позволяет записать выражение для $\tilde{G}^E$ вида

$$\tilde{G}^E \approx x_{A_1} x_{B_1} \alpha_{A_1-B_1} + x_{A_1} x_{AB} \alpha_{A_1-AB} + x_{B_1} x_{AB} \alpha_{B_1-AB} + \Delta H^{\circ}_l x_{AB}, \qquad \text{(VI. 246)}$$

где ΔH°_l – стандартная энтальпия образования ассоциата AB в жидкой фазе.

Более строгое рассмотрение на основе модели регулярного ассоциированного раствора приводит к общему выражению для $\tilde{G}^E$ бинарного раствора вида

$$\tilde{G}^E = \sum_{i \neq j} \omega_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j/\tilde{n} + \sum_{l=1}^{L} \tilde{n}_l \Delta G^{\circ}_l - RT \sum_{k=1}^{k} \tilde{n}_k \ln x_k - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \qquad \text{(VI. 247)}$$

где ΔG°_l – стандартная энергия Гиббса образования l-того ассоциата, $\tilde{n}$ – общее число молей мономеров и ассоциатов в одном брутто-моле раствора, $\tilde{n}_k$ – число молей частиц k-того сорта.

Сопоставление формул (VI. 246) и (VI. 247) показывает, что в рассматриваемом приближении пренебрегают вкладом неконфигурационной составляющей избыточной энтропии S^E раствора.

Кроме представленных выражений, математическая модель регулярного частично ассоциированного раствора включает в себя соотношения (VI. 201) – (VI. 203) для коэффициентов активностей мономеров A_1 и B_1 и ассоциата AB – уравнение закона сохранения масс для реакции (VI. 200), записанное в виде:

$$\frac{x_{AB}}{x_{A_1} x_{B_1}} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_{A_1} \gamma_{B_1}} = c_l^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta H_l^{\circ}}{RT}\right), \qquad \text{(VI. 248)}$$

$$c_l^{\circ} = \exp\left(-\Delta S_l^{\circ}/R\right), \qquad \text{(VI. 249)}$$

где ΔS_l° – стандартная энтропия образования ассоциата AB в жидкой фазе.

Ниже приведена сводка основных соотношений рассматриваемой модели без детального описания их вывода, который представлен в работе [334]:

$$x_{AB} = x_A x_B c_l^{\circ}[1 + \Delta x(\omega_{A_1-AB} - \omega_{B_1-AB})] \exp \times$$

$$\times \left[\frac{\Delta H_l^{\circ} + \omega_{A_1-B_1} - 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB})}{RT}\right], \qquad \text{(VI. 250)}$$

$$RT \ln \gamma_A = x_B^2 \omega_{A_1-B_1} + [\Delta H_l^{\circ} + 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) -$$

$$- \omega_{A_1-B_1}] \cdot [1 - \frac{(1 - 4\Delta x)(\omega_{A_1-AB} - \omega_{B_1-AB})}{2RT}] \times$$

$$\times c_l^{\circ} \exp\left[\frac{\Delta H_l^{\circ} + \omega_{A_1-B_1} - 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB})}{RT}\right], \qquad \text{(VI. 251)}$$

$$RT \ln \gamma_B = x_A^2 \omega_{A_1-B_1} + [\Delta H_l^{\circ} + 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) -$$

$$- \omega_{A_1-B_1}] \cdot [1 + \frac{(1 + 4\Delta x)(\omega_{A_1-AB} - \omega_{B_1-AB})}{2RT}] \times$$

$$\times c_l^{\circ} \exp\left[\frac{\Delta H_l^{\circ} + \omega_{A_1-B_1} - 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB})}{RT}\right]. \qquad \text{(VI. 252)}$$

Таким образом, уравнение модели регулярного частично ассоциированного раствора включают в себя пять вполне ясных по физическому смыслу параметров: c_l°, ΔH_l°, $\omega_{A_1-B_1}$, ω_{A_1-AB} и ω_{B_1-AB}. Для их оценки на основе данных по фазовым равновесиям Осамура и Мураками разработали следующую простую методику.

Нетрудно убедиться, что в приближении теории строго регулярного раствора выполняется равенство

$$RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_A^* \gamma_B^*} = 2\omega_{A-B}(\Delta x)^2, \qquad \text{(VI. 253)}$$

где параметр ω_{A-B} является подгоночным и легко находится из решения уравнения ликвидуса, отвечающего первичной кристаллизации соединения AB

$$\omega_{A-B} = \Delta S^{\circ}_{m,AB}(T - T^{\circ}_{m,AB}) - RT \ln 4 x_A x_B . \qquad \text{(VI. 254)}$$

Подстановка выражений (VI. 251) и (VI. 252) в уравнение (VI. 253) приводит к следующей взаимосвязи:

$$\omega_{A-B} = \omega_{A_1-B_1} + [\Delta H^{\circ}_l + 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) -$$

$$- \omega_{A_1-B_1}](1 + 2\Delta \frac{\omega_{A_1-AB} - \omega_{B_1-AB}}{RT}) \times$$

$$\times c^{\circ}_l \exp \frac{\Delta H^{\circ}_l + \omega_{A_1-B_1} - 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB})}{RT} . \qquad \text{(VI. 255)}$$

На основе этого соотношения можно составить следующие два уравнения:

$$y \equiv RT(\omega'_{A-B} - \omega''_{A-B})/(\Delta' - \Delta'') = 4[\Delta H^{\circ}_l +$$

$$+ 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) - \omega_{A_1-B_1})]\cdot 0{,}5(\omega_{A_1-AB} -$$

$$- \omega_{B_1-AB}) c^{\circ}_l \exp(u/RT) , \qquad \text{(VI. 256)}$$

$$z \equiv \omega_{A-B} - y \cdot \Delta/RT = \omega_{A_1-B_1} + [\Delta H^{\circ}_l +$$

$$+ 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) - \omega_{A_1-B_1}] c^{\circ}_l \exp(u/RT) , \qquad \text{(VI. 257)}$$

где индексы "штрих" и "два штриха" относятся к насыщенным растворам, расположением слева и справа от состава соединения по изотерме

$$u = \Delta H^{\circ}_l + \omega_{A_1-B_1} - 0{,}5(\omega_{A_1-AB} + \omega_{B_1-AB}) .$$

В итоге путем графических построений линейных зависимостей $\ln y = f(1/T)$ и $z = f[\exp(u/RT)]$ получим систему из 4 уравнений с 5 неизвестными. Недостающее пятое уравнение, согласно работе [334], можно получить из условия:

$$\partial G^M/\partial x_{AB} = \partial G^M/\partial x_{A_1} + \partial G^M/\partial x_{B_1} . \qquad \text{(VI. 258)}$$

Таким образом, система соотношений (VI. 254) – (VI. 258) позволяет оценить параметры модели регулярного частично ассоциированного раствора, исходя из данных фазовой диаграммы.

Параметр взаимодействия $\omega_{A_1-B_1}$ можно оценить другим способом, предложенным Стрингфеллоу [335], согласно уравнению:

$$\omega_{A_1-B_1} = \nu(\delta_A - \delta_B)^2 - 3 \cdot 10^4(\chi_A - \chi_B)^2 , \qquad \text{(VI. 259)}$$

где ν – мольный объем раствора, δ_i и χ_i – соответственно параметр растворимости и электроотрицательность i-того компонента.

Для систем, в которых фазовые диаграммы не изучены со стороны сильнолетучего компонента, оценить параметры ΔH°_l и c°_l иногда удается на основе построения коррелятивных линейных зависимостей [334]

$$\Delta H_l^{\circ} = f(f_i D), \qquad \text{(VI. 260)}$$

$$\ln c_l^{\circ} = f(f_i), \qquad \text{(VI. 261)}$$

где f_i – степень ионности связи, D фактор дегибридизации.

В табл. 4 представлены термодинамические характеристики термически устойчивых соединений $A^{III}B^{V}$ в жидкой фазе, рассчитанные по методу Осамуры и Мураками. В дальнейшем они будут сопоставлены с аналогичными данными, полученными на основе других подходов.

Таблица 4. Параметры диссоциации соединений $A^{III}B^{V}$ в жидкой фазе, рассчитанные по модели регулярного парциального ассоциированного раствора из соответствующих бинарных фазовых диаграмм [334]

Соединение	$-\Delta H_l^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta S_l^{\circ}$, Дж/(моль · К)	x_{AB}°	K_x°	α°
AlSb	56,9024	–48,211	0,21	0,732	0,65
InSb	31,1290	–32,001	0,04	5,51	0,92
GaSb	21,6313	–15,936	0,04	5,51	0,92
AlAs*	36,1916	–17,183	0,18	0,908	0,69
InAs	42,6768	–26,067	0,11	1,78	0,80
GaAs	41,2124	–23,050	0,14	1,29	0,75
AlP*	42,4676	–22,514	0,10	2,05	0,82
GaP*	47,4884	–34,176	0,16	1,08	0,72
InP*	48,1160	–41,601	0,16	1,08	0,72

Примечания: 1) величины α°, K° и x_{AB}° относятся к температуре плавления соединений $A^{III}B^{V}$; 2)* – расчет по формулам (VI. 260) и (VI. 261).

Бинарные системы A – B с ассоциацией одного из компонентов

Рассмотрим эвтектическую систему с незначительной областью твердых растворов и с ассоциацией одного из компонентов в жидкой фазе. Дадим вывод уравнений кривых ликвидуса для модели регулярного ассоциированного раствора типа $A - B$, согласно Джордану [336].

Для рассматриваемого случая активности компонентов бинарного раствора, согласно теореме Пригожина [4], определяют из уравнений

$$a_A = \gamma_A x_A = \gamma_{A_1} x_{A_1} = a_{A_1}, \qquad \text{(VI. 262)}$$

$$a_B = \gamma_B x_B = \gamma_{B_1} x_{B_1} / \gamma_{B_1}^{\circ} x_{B_1}^{\circ} = a_{B_1} / a_{B_1}^{\circ}. \qquad \text{(VI. 263)}$$

Коэффициенты активностей мономеров A_1 и B_1 можно оценить по формулам [328]:

$$RT \ln \gamma_{A_1} = \omega^* x_B^2, \quad RT \ln \gamma_{B_1} = \omega^* x_A^2, \qquad \text{(VI. 264)}$$

где ω^* – подгоночный параметр.

Чтобы выразить x_{A_1} и x_{B_1} через экспериментально определяемые величины, рассмотрим реакцию димеризации вещества B

$$2B_1 \rightleftharpoons B_2, \qquad \text{(VI. 265)}$$

для которой справедливо

$$K_l = (x_{B_1}^2 / x_{B_2}) / (\gamma_{B_1}^2 / \gamma_{B_2}) . \qquad \text{(VI. 266)}$$

С учетом условий сохранения масс компонентов для рассматриваемого случая можно записать следующие выражения:

$$x_{A_1} = x_A (1 + x_{B_2}) , \qquad \text{(VI. 267)}$$

$$x_{B_1} = x_B - x_{B_2} (1 + x_A) . \qquad \text{(VI. 268)}$$

На основе уравнения Гиббса – Дюгема

$$x_{A_1} \mathrm{d} \ln \gamma_{A_1} + x_{B_1} \mathrm{d} \ln \gamma_{B_1} + x_{B_2} \mathrm{d} \ln \gamma_{B_2} = 0 \qquad \text{(VI. 269)}$$

и выражений (VI. 264) и (VI. 263), считая смесь частиц B_1 и B_2 в чистом компоненте B идеальной, после интегрирования от $x_B = 1$ до x_B получим

$$RT \ln \gamma_{B_2} = 2 \omega^* x_A^2 . \qquad \text{(VI. 270)}$$

Используя соотношения (VI. 267) – (VI. 270) вместо формулы (VI. 266) можем записать

$$K_l = [x_B - x_{B_2} (2 + x_A)]^2 / x_{B_2} . \qquad \text{(VI. 271)}$$

Отсюда легко убедиться, что

$$x_{B_2} = (1 - x_A)(Q^* - 1) / (1 + x_A)(Q^* + 1) , \qquad \text{(VI. 272)}$$

где

$$Q^* = \sqrt{1 + 4(1 - x_A^2)/K_l} . \qquad \text{(VI. 273)}$$

Принимая во внимание (VI. 272) на основании соотношений (VI. 267), (VI. 268) получим

$$x_{A_1} = 2 x_A (x_A + Q^*) / (1 + x_A)(Q^* + 1) , \qquad \text{(VI. 274)}$$

$$x_{B_1} = 2 x_B / (1 + Q^*) . \qquad \text{(VI. 275)}$$

Подставив соотношения (VI. 274) и (VI. 275) совместно с формулами (VI. 264) в (VI. 262) и (VI. 263), получим следующие приближенные выражения для коэффициентов активностей компонентов регулярного ассоциированного раствора типа $A + B + B_2$

$$RT \ln \gamma_A = \omega^* x_B^2 + RT \ln [2 (x_A + Q^*) / (1 + x_A)(Q^* + 1)], \qquad \text{(VI. 276)}$$

$$RT \ln \gamma_B = \omega^* x_A^2 + RT \ln [(1 + Q^{\circ}) / (1 + Q^*)], \qquad \text{(VI. 277)}$$

где $Q^{\circ} = \sqrt{1 + 4/K_l}$.

При отсутствии ассоциации второго компонента [257] $x_{B_2} \to 0$ и $K_l \to \infty$. При этом Q становится равным единице и уравнения (VI. 276) и (VI. 277) переходят в выражения, справедливые для строго регулярного раствора.

Соотношения (VI. 276) и (VI. 277) приводят к следующим уравнениям кривых ликвидуса в бинарной системе A – B с ассоциацией компонента B в жидкой фазе, если пренебречь температурной зависимостью

теплот и энтропий плавления чистых компонентов, а также их взаимной растворимостью в твердом состоянии:

$$T = \frac{\omega^*(x_B^L)^2 + \Delta H^{\circ}_{A,\,m}}{\Delta S^{\circ}_{A,\,m} - R\ln(1 - x_B^L) - R\ln\left\{2(Q^* + 1 - x_B^L)/[(2 - x_B^L)(Q^* + 1)]\right\}}, \quad \text{(VI. 278)}$$

$$T = \frac{\omega^*(1 - x_B^L)^2 + \Delta H^{\circ}_{B,\,m}}{\Delta S^{\circ}_{B,\,m} - R\ln x_B^L - R\ln[(Q^{\circ} + 1)/(Q^* + 1)]}. \quad \text{(VI. 279)}$$

Для априорной оценки параметров рассматриваемой модели K_l и ω^* можно воспользоваться изотермическими данными о концентрационной зависимости γ_i компонента A неассоциированного в растворе [336].

На основании уравнения (VI. 276) имеем:

$$\tilde{\omega} = \frac{RT\ln\gamma_A}{x_B^2} = \omega^* + \frac{RT}{x_B^2}\ln\frac{2(x_A + Q^*)}{(1 + x_A)(Q^* + 1)}, \quad \text{(VI. 280)}$$

где $\tilde{\omega}$ – условное значение энергии взаимообмена.

При $x_A = 0$ выражение (VI. 280) преобразуется к виду

$$\tilde{\omega}(x_A = 0) = \omega^* + RT\ln[2Q^{\circ}/(1 + Q^{\circ})]. \quad \text{(VI. 281)}$$

При $x_A = 1$ с помощью правила Лопиталя на основании формулы (VI. 280) найдем

$$\tilde{\omega}(x_A = 1) = \omega^* + RT. \quad \text{(VI. 282)}$$

Анализ соотношений (VI. 281) и (VI. 282) показывает, что при отсутствии ассоциации компонента B в растворе ($K_l \to \infty$, $Q^{\circ} = 1$) для обоих граничных условий будем иметь $\tilde{\omega} = \omega^* = \omega$.

В случае сильной ассоциации компонента B ($K_l \to 0$, $Q^{\circ} \to \infty$) в соответствии с формулами (VI. 281), (VI. 282) получим

$$\tilde{\omega}(x_A = 0) = \omega^* + RT\ln 2, \quad \text{(VI. 283)}$$

и

$$\tilde{\omega}(x_A = 1) \to \infty. \quad \text{(VI. 284)}$$

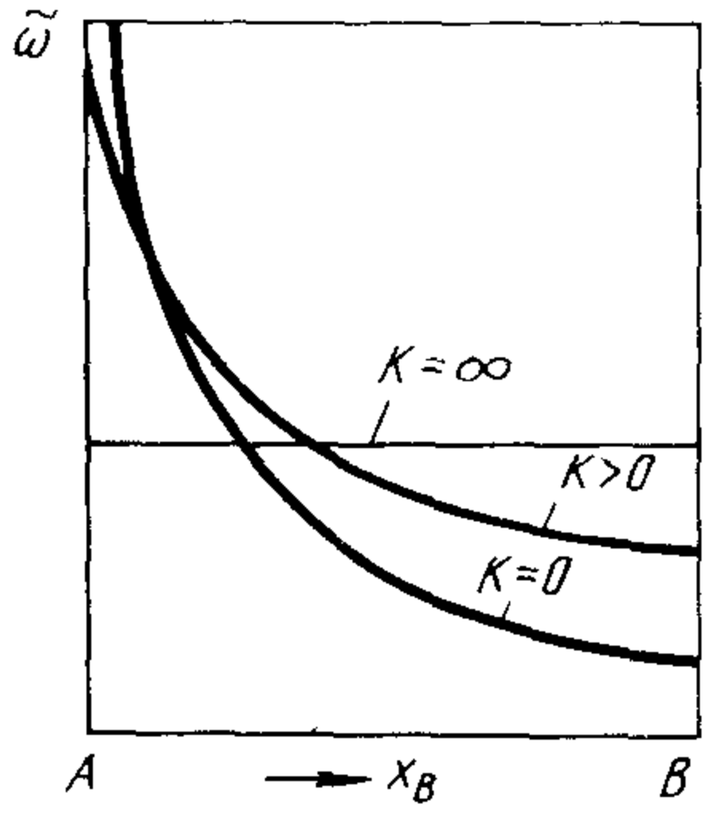


Рис. 68. Концентрационная зависимость условий энергии взаимообмена при различных степенях димеризации компонента B в растворе при $T = \text{const}$

Для других случаев ассоциации компонента в растворе в рассматриваемых пределах, очевидно, будут некоторые промежуточные относительно приведенных выше условные значения $\tilde{\omega}$. Графически описанную картину концентрационной зависимости при различных степенях димеризации компонента $\tilde{\omega}$ в растворе можно иллюстрировать схемой, представленной на рис. 68.

Выражение типа (VI. 278) было использовано А. Джорданом для описания ликвидуса, отвечающего первичной кристаллизации висмута в системе Bi – Ga [336]. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, что косвенно подтверждает гипотезу о димеризации висмута в жидкой фазе. Этим, по-видимому, можно объяснить отклонения указанных жидких растворов от регулярного поведения.

Глава VII
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Исходя из известных выражений для термодинамического потенциала, типы диаграмм состояния можно исследовать аналитически, а также с помощью методов геометрической термодинамики. Ниже рассмотрены оба подхода.

1. Взаимосвязь основных типов диаграмм фазовых равновесий с характером межмолекулярного взаимодействия

Теория идеальных растворов в применении к жидкому и твердому растворам дает возможность описать только диаграмму состояния типа "сигары". Полагая поведение жидких растворов идеальным, а твердых неидеальным можно получить все основные типы диаграмм состояния, кроме перитектического. Однако идеальные растворы даже в жидком состоянии, встречаются крайне редко, поэтому наибольшее значение имеет анализ диаграмм состояния, использующий другие модели растворов для твердого и жидкого состояния. Определенную роль в развитии этой проблемы сыграла теория регулярных растворов, применение которой к сосуществующим фазам дало возможность впервые с единой точки зрения описать все простейшие типы диаграмм состояния.

Использование теории регулярных растворов при теоретическом изучении равновесия фаз началось с работ Беккера (см. [117]), который рассмотрел частный случай равновесия фаз – распад твердого раствора, идущего без фазового перехода, т.е. когда кристаллические решетки обоих компонентов изоморфны. Недостатком беккеровского приближения является допущение симметричного характера кривой распада, что редко наблюдается в реальных системах. Однако пользуясь уравнением Беккера, по экспериментальным данным можно оценить роль межмолекулярного взаимодействия в поведении раствора.

Б.Я. Пинес обобщил метод Беккера на случай равновесий с фазовым

переходом и получил результаты, иллюстрирующие взаимосвязь характера межмолекулярного взаимодействия с видом фазовой диаграммы, которые в дальнейшем были развиты и уточнены методом геометрической термодинамики в работах Д.С. Каменецкой (см. [117]).

Рассмотрим некоторые случаи, иллюстрирующие указанную связь, сначала аналитически.

Запишем величину молярной энергии Гиббса для двухкомпонентного регулярного раствора при $p = \text{const}$ следующим образом:

$$g(T, x_2) = (1 - x_2)\,\mu_1^{\circ}(T) + x_2\,\mu_2^{\circ}(T) + \\ + RT\,[(1 - x_2)\ln(1 - x_2) + x_2 \ln x_2] + h^E(x), \qquad \text{(VII. 1)}$$

где $\mu_i^{\circ}(T) = h_i^{\circ} - T s_i^{\circ}$.

Дифференцирование уравнения (VII. 1) по x_2 приводит к выражениям следующего вида:

$$(\partial g/\partial x_2)_T = RT \ln [x_2/(1 - x_2)] + (\partial h^E(x_2)/\partial x_2)_T - \\ - \mu_1^{\circ}(T) + \mu^{\circ}{}_2(T) \qquad \text{(VII. 2)}$$

$$(\partial^2 g/\partial x_2^2)_T = RT/[x_2(1 - x_2)] + (\partial^2 h^E(x_2)/\partial x_2)_T. \qquad \text{(VII. 3)}$$

Диаграммы состояний с расслаиванием

Представим для общности рассмотрения в выражении (VII. 3) энтальпию смешения раствора в виде тригонометрического ряда Фурье для синусов [337]:

$$h^E(x_2) = \sum_{k=1}^{n} a_K \sin k\,\pi\,x_2, \qquad \text{(VII. 4)}$$

так как такая форма записи удовлетворяет условию $h^E = 0$ при $x = 0$ и $x = 1$ и допускает произвольную зависимость параметра межмолеку-

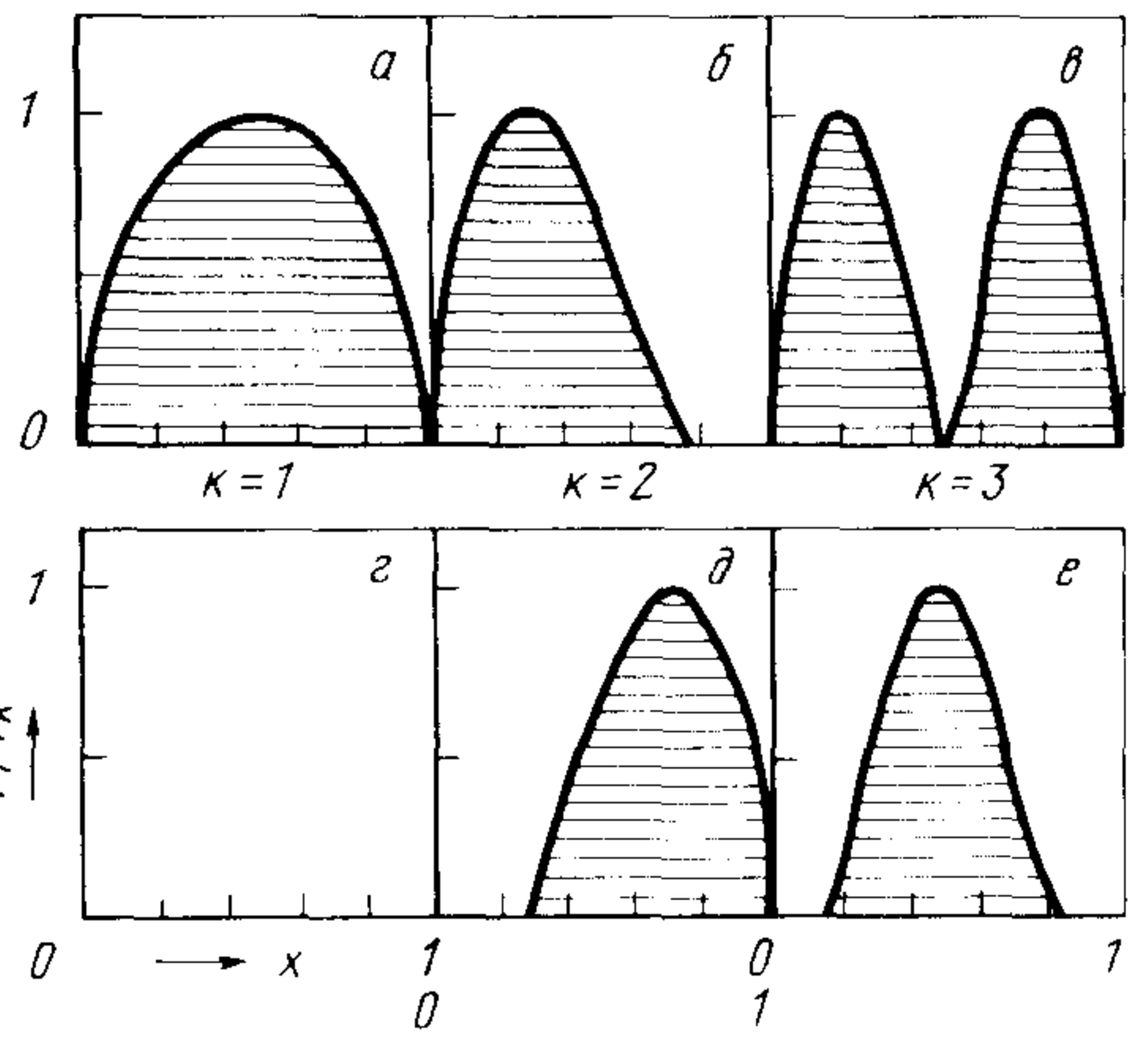


Рис. 69. Области расслаивания, рассчитанные по формуле (VII. 5) при значениях RT_k/a_k, равных −2,47 (*а*); −7,85 (*б*); −13,54 (*в*); −2,47 (*г*); −27,85 (*д*); −22,21 (*е*); верхний график – положительные, нижний – отрицательные значения a_k

лярного взаимодействия от концентрации. Приравняв производную $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{T,\ p}$ нулю, уравнение для спинодали можно записать в виде

$$RT = (1 - x_2)\, x_2\, \pi^2 \sum_{k=1}^{n} k^2\, a_k \sin k\, \pi\, x_2 . \qquad \text{(VII. 5)}$$

На рис. 69 изображены кривые распада, рассчитанные по формуле (VII. 5) при различных значениях k с положительными и отрицательными значениями a_k. На рисунке видно, что для растворов с нулевой избыточной энтропией смешения характер кривой распада зависит от величины отношения параметра межмолекулярного взаимодействия к значению RT. Как видно на рис. 69, *а*, кривая распада строго регулярного раствора ($k = 1$), имеет симметричный характер относительно состава $x_2 = 0{,}5$, и распад возможен лишь при положительных значениях a_k (см. рис. 69, *а, г*). Критическая точка ($T = T_k$, $x = x_k$) является максимумом кривой расслаивания и при $T < T_k$ раствор распадается на две фазы. Обобщая изложенное, можно сказать, например, что фактически все системы с положительной теплотой смешения ($h^E > 0$) должны иметь предел несмешиваемости в твердой фазе. Экспериментально это не подтверждается. Причина этого несоответствия теории заключается в следующем. Если h^E недостаточно велика, то величина T_k настолько низка, что скорость процесса распада в твердом состоянии будет бесконечно малой; таким образом, как правило, образуется твердый раствор, фактически метастабильный. Вследствие малых скоростей диффузии большая часть диаграмм состояния, вероятно, неточна в области низких температур.

Диаграммы состояний с непрерывным рядом твердых растворов

Формулы, описывающие зависимость температуры равновесия сосуществующих фаз от их состава в бинарных системах с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, рассмотрены в гл. V. При этом для каждой из фазы, если она представляет собой нерасслаивающийся регулярный раствор, должны выполняться соответственно условия устойчивости вида

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^{L}_{T,\ p} = -2\,\omega^L + \frac{RT}{x_2^L\,(1 - x_2^L)} > 0; \qquad \text{(VII. 6)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^{S}_{T,\ p} = -2\,\omega^S + \frac{RT}{x_2^S(1 - x_2^S)} > 0 . \qquad \text{(VII. 7)}$$

При $\omega^L < 0$ и $\omega^S < 0$ эти неравенства справеливы при любой температуре. Если же $\omega^L > 0$ или $\omega^S > 0$, то рассматриваемые неравенства при некоторой температуре и концентрации переходят в равенство. При дальнейшем понижении температуры величины $(\partial^2 g/\partial x_2^2)^L_{T,\ p}$ или $(\partial^2 g/\partial x_2^2)^S_{T,\ p}$ становятся отрицательными в некотором интервале концентраций, т.е. на кривой $g^L(x^L)$ или $g^S(x^S)$ появляется максимум.

Если в обеих фазах связь однотипных и разноименных атомов одинакова, т.е. $\omega^L = \omega^S = 0$ и в чистых компонентах происходит фазовое

превращение с тепловым эффектом, например плавление, то получается диаграмма с непрерывным рядом твердых растворов типа "сигары". Ниже будет показано, что "сигара" получается и при других значениях ω^L и ω^S. В данном случае можно получить уравнения ликвидуса и солидуса в явной форме.

Если в интервале температур, в котором протекает фазовое превращение, нет расслоения или распада, то кривые равновесия имеют общую точку (максимум или минимум) (см. рис. 21).

Положив $x^L = x^S = x^l$, на основании соотношений, приведенных в гл. V, найдем:

$$x_l = \frac{\Delta S^{\circ}_{m,\,1}}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - \Delta S^{\circ}_{m,\,2}} - \sqrt{\frac{\Delta S^{\circ}_{m,\,1}\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2}}{(\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - \Delta S^{\circ}_{m,\,2})^2}} - \frac{\Delta H^{\circ}_{m,\,1}\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2} - \Delta H^{\circ}_{m,\,2}\,\Delta S^{\circ}_{m,\,1}}{(\omega^L - \omega^S)(\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - \Delta S^{\circ}_{m,\,2})}. \qquad \text{(VII. 8)}$$

$$T_l = T^{\circ}_{m,\,1} + \frac{\omega^L - \omega^S}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1}} x_l^2 = T^{\circ}_{m,\,2} + \frac{\omega^L - \omega^S}{\Delta S^{\circ}_{m,\,2}} (1 - x_l)^2. \qquad \text{(VII. 9)}$$

При этом если $\omega^L > \omega^S$, то $T_l > T^{\circ}_{m,\,i}$, т.е. температура точек равных концентраций выше точек плавления чистых компонентов. Получается диаграмма состояния с максимумом. Если $\omega^L < \omega^S$, то $T_l < T^{\circ}_{m,\,i}$, получается диаграмма состояния с минимумом.

Таким образом, если в твердом растворе тенденция к объединению разноименных атомов выражена сильнее, чем в жидком, то получается *диаграмма состояния с максимумом*, в *противном случае – с минимумом*. На основании соотношений (VII. 8) и (VII. 9) можно также заключить, что диаграмма состояния с максимумом или минимумом прямо свидительствует о неидеальном поведении смеси, поскольку для идеальных растворов такой тип диаграммы принципиально невозможен [338, 339].

Из условия существования экстремума на кривых ликвидуса и солидуса вытекает (см. [340, 341]) необходимый и достаточный критерий образования сигарообразных диаграмм следующего вида

$$\Delta S^{\circ}_{m,\,1}(T^{\circ}_{m,\,2} - T^{\circ}_{m,\,1}) \leqslant \omega^S - \omega^L \leqslant \leqslant \Delta S^{\circ}_{m,\,2}(T^{\circ}_{m,\,2} - T^{\circ}_{m,\,1}), \qquad \text{(VII. 10)}$$

а также неравенства, выполнение которых обусловливает формирование диаграммы состояния с минимумом

$$\omega^S - \omega^L > \Delta S^{\circ}_{m,\,2}(T^{\circ}_{m,\,2} - T^{\circ}_{m,\,1}) \qquad \text{(VII. 11)}$$

и с максимумом

$$\omega^S - \omega^L < \Delta S^{\circ}_{m,1}(T^{\circ}_{m,2} - T^{\circ}_{m,1}). \qquad \text{(VII. 12)}$$

Величину $\Delta S^{\circ}_{m,i}$, можно вычислить из диаграмм состояния по наклону кривых в точках $x_2^L = x_2^S = 0$ и $x_2^L = x_2^S = 1$;

$$\Delta S^{\circ}_{m,1} = RT^{\circ}_{m,2} \ln\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^L / \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^S\right]_{T = T^{\circ}_{m,2}} \times$$

$$\times (T^{\circ}_{m,1} - T^{\circ}_{m,2})^{-1}, \qquad \text{(VII. 13)}$$

$$\Delta S^{\circ}_{m,2} = RT^{\circ}_{m,1} \ln\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^L / \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^S\right]_{T = T^{\circ}_{m,1}} \times$$

$$\times (T^{\circ}_{m,2} - T^{\circ}_{m,1})^{-1}. \qquad \text{(VII. 14)}$$

Ширина сигары зависит от величины $\Delta S^{\circ}_{m,i}$: чем она меньше, тем уже сигара.

Диаграммы состояний эвтектического типа

Анализ диаграмм состояния эвтектического или перитектического типа более сложен, чем диаграмм состояний с непрерывным рядом твердых растворов, но и здесь можно дать качественное и даже полуколичественное описание условий, при которых наблюдается тот или иной тип равновесия.

При очень больших энергиях смешения в твердой фазе взаимная растворимость компонентов практически отсутствует. При этом уравнения кривых моновариантного равновесия (см. гл. V) приобретают наиболее простой вид и характеризуют кривые ликвидуса в системе эвтектического типа.

А. Уравнение первичной кристаллизации первого компонента:

$$x_2 = 0, \quad T = \frac{\Delta H^{\circ}_{m,1} + (x_2^2\ \omega)^L}{\Delta S^{\circ}_{m,1} - R \ln(1 - x_2^L)}. \qquad \text{(VII. 15)}$$

Б. Уравнение первичной кристаллизации второго компонента:

$$x_1 = 0, \quad T = \frac{\Delta H_{m,2} + (1 - x_2^L)^2 \omega^L}{\Delta S^{\circ}_{m,2} - R \ln x_2^L}. \qquad \text{(VII. 16)}$$

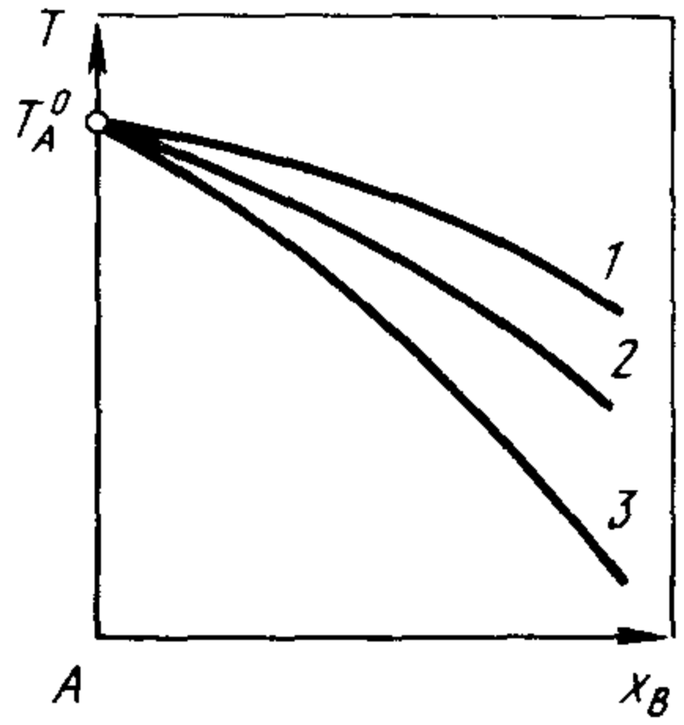


Рис. 70. Кривые ликвидуса при различных значениях энергии смешения:
$1 - \omega^L > 0$; $2 - \omega^L = 0$; $3 - \omega^L < 0$

При $\omega^L = 0$ уравнения (VII. 15) и (VII. 16) совпадают с уравнениями линий ликвидуса Шредера. Таким образом, члены $(x_2^2\omega)^L$ и $(1 - x_2^L)^2\omega^L$ характеризуют отклонение поведения раствора от идеального. На рис. 70 схематически показано влияние ω^L на ход кривых растворимости.

В точке $x = 0$ или $x = 1$ все три кривые имеют общую касательную, наклон которой определяется величиной $\Delta S^{\circ}_{m,\,i}$.

Из анализа кривых растворимости, которые получаются при различных по знаку значениях ω^L, вытекает, что при $\omega^L = 0$ закон Рауля выполняется для большего интервала концентраций, чем при $\omega^L < 0$ или $\omega^L > 0$, т.е. при $\omega^L = 0$, как и можно было ожидать, раствор наиболее близок к идеальному.

Отметим, что среди эвтектических диаграмм можно встретить все три типа линий ликвидуса ($\omega^L = 0$, $\omega^L > 0$ и $\omega^L < 0$), но для большинства эвтектик, по-видимому, характерно все же положительное значение ω^L.

Исходя из грубого представления Гильдебранда, согласно которому диаграммы состояния с эвтектикой и перитектикой рассматриваются как результат наложения равновесий с непрерывным рядом твердых растворов на кривые распада (см. [117, 340]), можно заключить, что формирование диаграммы с простой эвтектикой возможно, если соблюдаются условия (VII. 11) и неравенство вида:

$$\omega^S > 2RT^{\circ}_{m,\,i}, \qquad \text{(VII. 17)}$$

где $T^{\circ}_{m,\,i}$ – температура плавления более легкоплавкого компонента.

Для простой перитектики, поскольку жидкая фаза в отличие от твердой не распадается ($\omega^S > \omega^L$) аналогичные условия, согласно работе [340], приобретают вид:

$$0 < \omega^S - \omega^L \leqslant \Delta S^{\circ}_{m,\,2}(T^{\circ}_{m,\,2} - T^{\circ}_{m,\,1}), \qquad \text{(VII. 18)}$$

$$\omega^S > R(T^{\circ}_{m,\,1} + T^{\circ}_{m,\,2}). \qquad \text{(VII. 19)}$$

Диаграммы состояний с промежуточными фазами

Теория регулярных растворов не позволяет дать количественный критерий образования промежуточных фаз и формирования соответствующих диграмм состояния в двухкомпонентных системах. Однако пользуясь этой теорией, можно рассмотреть относительное расположение кривых ликвидуса в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями.

Проанализируем уравнение кривой ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n (см. гл. V) для регулярного раствора. В обсуждаемом случае [4] приближенной формой этого соотношения будет

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^L_p = mT\left(\frac{n}{m} - \frac{x_2^L}{1 - x_2^L}\right)\left[\frac{RT}{x_2^L} - 2\omega^L(1 - x_2^L)\right] / \Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n}. \qquad \text{(VII. 20)}$$

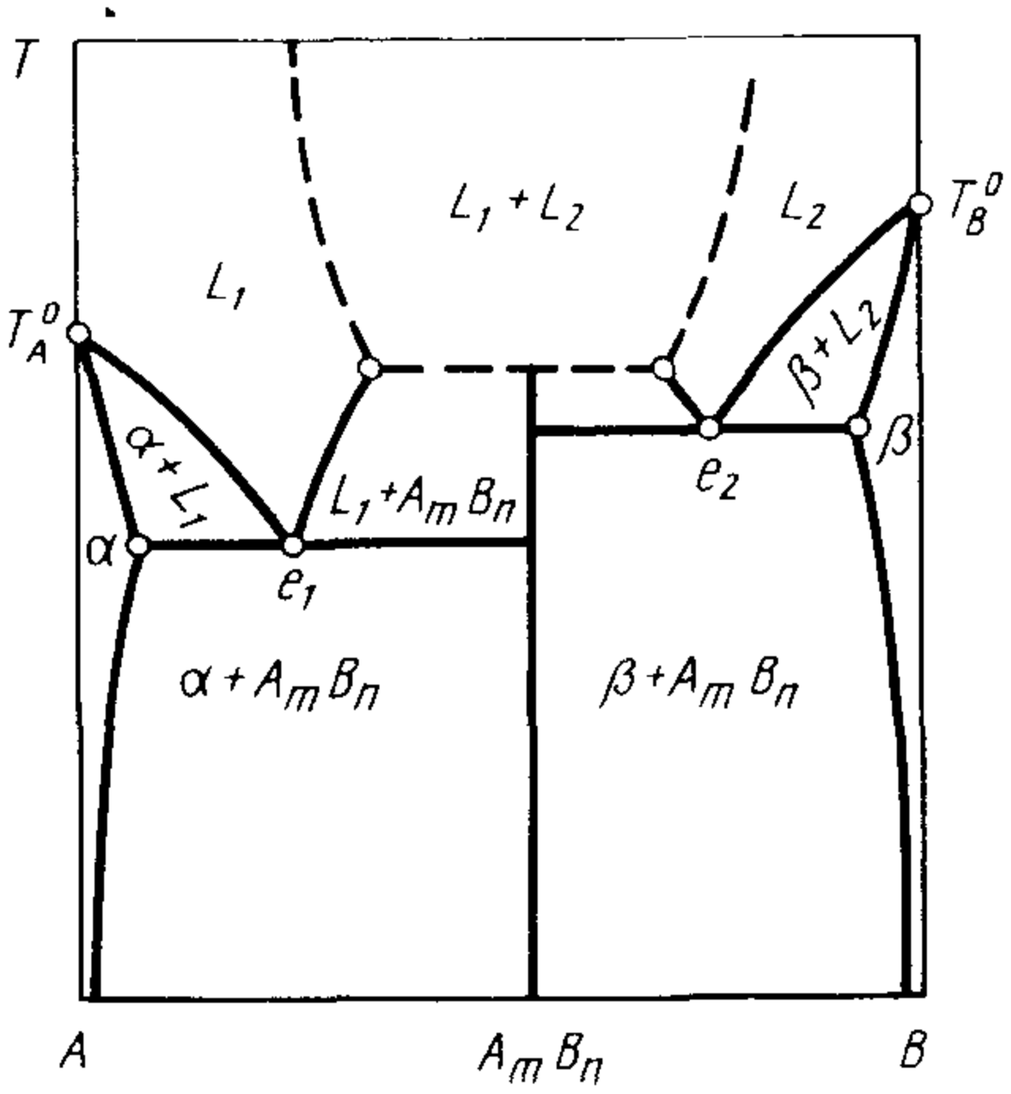


Рис. 71. Диаграмма состояний с ограниченной растворимостью в жидкой фазе при наличии нижней критической точки

При анализе этого выражения рассмотрим два случая, соответствующих положительным и отрицательным отклонениям от закона Рауля. При отрицательных отклонениях от закона Рауля коэффициенты активности меньше единицы, следовательно, $\omega^L < 0$. Тогда из уравнения (VII. 20) вытекает, что при $\omega^L < 0$ для любых значений x_2^L соблюдается неравенство

$$|\partial T/\partial x_2|^L > |\partial T/\partial x_2|^{\mathrm{id}(L)}. \qquad \text{(VII. 21)}$$

Отсюда можно заключить, что если раствор характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля, то максимум конгруэнтно плавящегося соединения – более острый, чем в идеальном растворе.

При положительных отклонениях от закона Рауля коэффициенты активности больше единицы и $\omega^L > 0$. В этом случае для всех значений

$$|\partial T/\partial x_2|^L < |\partial T/\partial x_2|^{\mathrm{id}(L)}, \qquad \text{(VII. 22)}$$

т.е. максимум соединения становится более пологим, чем в идеальном растворе. При очень больших положительных значениях ω^L может возникнуть область несмешиваемости. Фазовая диаграмма при этом будет иметь вид, представленный на рис. 71, который соответствует системе с нижней критической температурой смешения.

2. Вывод основных типов диаграмм фазовых равновесий методом общей касательной на основе модели регулярного раствора

Рассмотрим возможность решения уравнений кривых моновариантного равновесия в бинарных системах (см. гл. V) с помощью геометрического метода Розебома, который заключается в исследовании различий в степени кривизны функций энергий Гиббса для сосуществующих фаз.

Следуя Д.С. Каменецкой, сначала исследуем геометрическим мето-

дом Розебома поверхности энергии Гиббса сосуществующих фаз, определяемые соотношениями:

$$g^L(T, x^L) = (1 - x_2^L)\, h_1^{\circ L} + x_2^L\, h_2^{\circ L} - T[(1 - x_2^L)\, S_1^{\circ L} + x_2^L\, S_2^{\circ L}] + RT[x_2^L \ln x_2^L + (1 - x_2^L) \ln (1 - x_2^L)] + \omega^L\, x_2^L (1 - x_2^L), \quad \text{(VII. 23)}$$

$$g^S(T, x_2^S) = (1 - x_2^S)\, h_1^{\circ S} + x_2^S\, h_2^{\circ S} - T[(1 - x_2^S)\, S_1^{\circ S} + x_2^S\, S_2^{\circ S}] + RT[(1 - x_2^S) \ln (1 - x_2^S) + x_2^S \ln x_2^S] + \omega^S\, x_2^S (1 - x_2^S). \quad \text{(VII. 24)}$$

Эти уравнения представляют в координатном пространстве g, T, x некоторые желобообразные поверхности касающиеся плоскостей $x = 0$ и $x = 1$. Уравнения линий касания получим, положив в формулах (VII. 23) и (VII. 24) значение x, равным нулю или единице.

При $x_2^L = x_2^S = 0$ (чистый компонент 1)

$$g^L(T, 0) = h_1^{\circ L} - T\, s_1^{\circ L} = \mu_1^{\circ L}(T), \quad \text{(VII. 25)}$$

$$g^S(T, 0) = h_1^{\circ S} - T\, s_1^{\circ S} = \mu_1^{\circ S}(T); \quad \text{(VII. 26)}$$

при $x_2^L = x_2^S = 1$ (чистый компонент 2)

$$g^L(T, 1) = h_2^{\circ L} - T\, s_2^{\circ L} = \mu_2^{\circ L}(T), \quad \text{(VII. 27)}$$

$$g^S(T, 1) = h_2^{\circ S} - T\, s_2^{\circ S} = \mu_2^{\circ S}(T). \quad \text{(VII. 28)}$$

При исследовании характера фазовых равновесий в системе можно воспользоваться сечениями поверхностей энергии Гиббса плоскостями заданных постоянных температур. При этом форма и взаимное положение проекций линий пересечения на плоскость (g, x), как было показано в гл. III, определят концентрацию сосуществующих фаз. Исследуем при помощи первых и вторых производных g и x и радиуса кривизны ρ особенности поведения указанных проекций.

При заданных условиях ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$)

$$(\partial g/\partial x)^L_{T,\,p} = (1 - 2x^L)\,\omega^L + RT \ln [x^L/(1 - x^L)] - \mu_1^{\circ L} + \mu_2^{\circ L}.$$

Отсюда следует, что при $x^L \to 0\, (\mathrm{d}g/\mathrm{d}x)^L_{T,\,p} \to -\infty$, т.е. кривая $g^L = f(x^L)$ (для удобства обозначим ее g^L) касается оси $x = 0$ и направлена вниз; при $x^L \to 1\, (\mathrm{d}g/\mathrm{d}x)^L_{T,\,p} \to \infty$, т.е. кривая g^L касается ординаты $x = 1$ и направлена вверх. Корни уравнения

$$(1 - 2x^L)\,\omega^L + RT \ln [x^L/(1 - x^L)] - \mu_1^{\circ L} + \mu_2^{\circ L} = 0 \quad \text{(VII. 29)}$$

дадут те значения x^L, при которых кривая g^L имеет максимум или минимум. Для решения этого уравнения геометрическим способом его целесообразно представить в виде

$$(1 - 2x^L)\,\omega^L/RT + c_T^L = \ln[(1 - x^L)/x^L], \qquad \text{(VII. 30)}$$

где

$$c_T^L = (\mu_2^{o\,L} - \mu_1^{o\,L})/RT. \qquad \text{(VII. 31)}$$

Левая часть уравнения (VII. 30) в функции от x представляет собой прямую, наклон которой зависит от знака и величины энергии смешения, а также от температуры. Обозначим эту прямую $П^L$, а ординаты точек прямой O_n. Правая часть уравнения (VII. 30) в функции от x представляет собой кривую, которую обозначим K, а ординаты ее точек O_k.

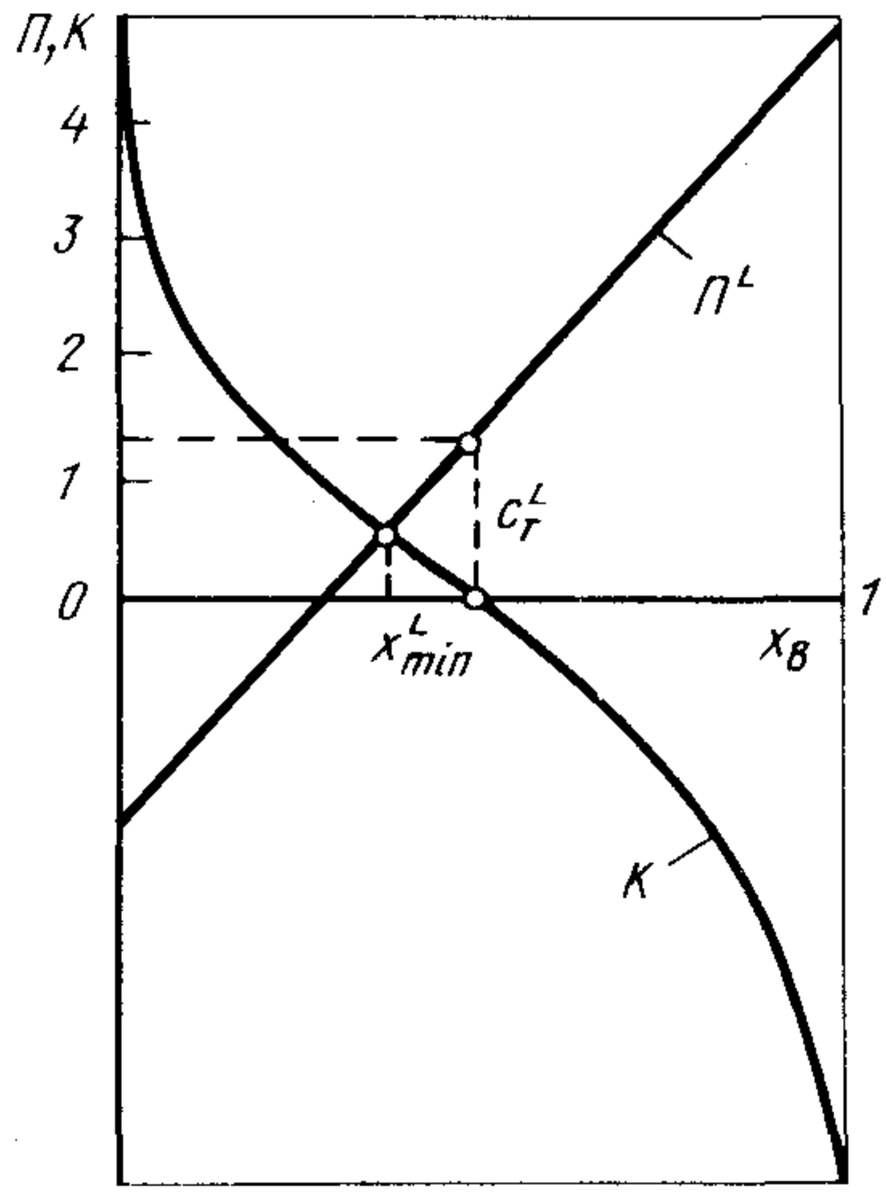
Рассмотрим различные возможные положения прямой $П^L$ относительно кривой K.

Случай 1. $\omega^L < 0$. В этом случае наклон прямой положителен, и прямая пересекает кривую K в одной точке (рис. 72). Следовательно, кривая g^L имеет одну экстремальную точку.

При $\omega^L < 0$ производная $(d^2g/dx^2)^L_{T,p} > 0$ [см. уравнение (VII. 6)], т.е. кривая g^L имеет минимум (см. рис. 12). Величина $(d^2g/dx^2)^L_{T,p}$ равна разности наклонов прямой $П^L$ и касательной к кривой K. При $\omega^L < 0$ эта разность положительна. Положение минимума (x^L_{min}), определяемое точкой пересечения $П^L$ с K, меняется с температурой: при $c_T^L > 0$ $x_{min} < 1/2$; при $c_T^L < 0$ $x_{min} > 1/2$; при $c_T^L = 0$ $x_{min} = 1/2$.

Случай 2. При положительной энергии смешения наклон прямой $П$ отрицателен. При этом возможны три варианта.

А. при небольших ω^L прямая $П^L$ пересекает кривую K в одной точ-



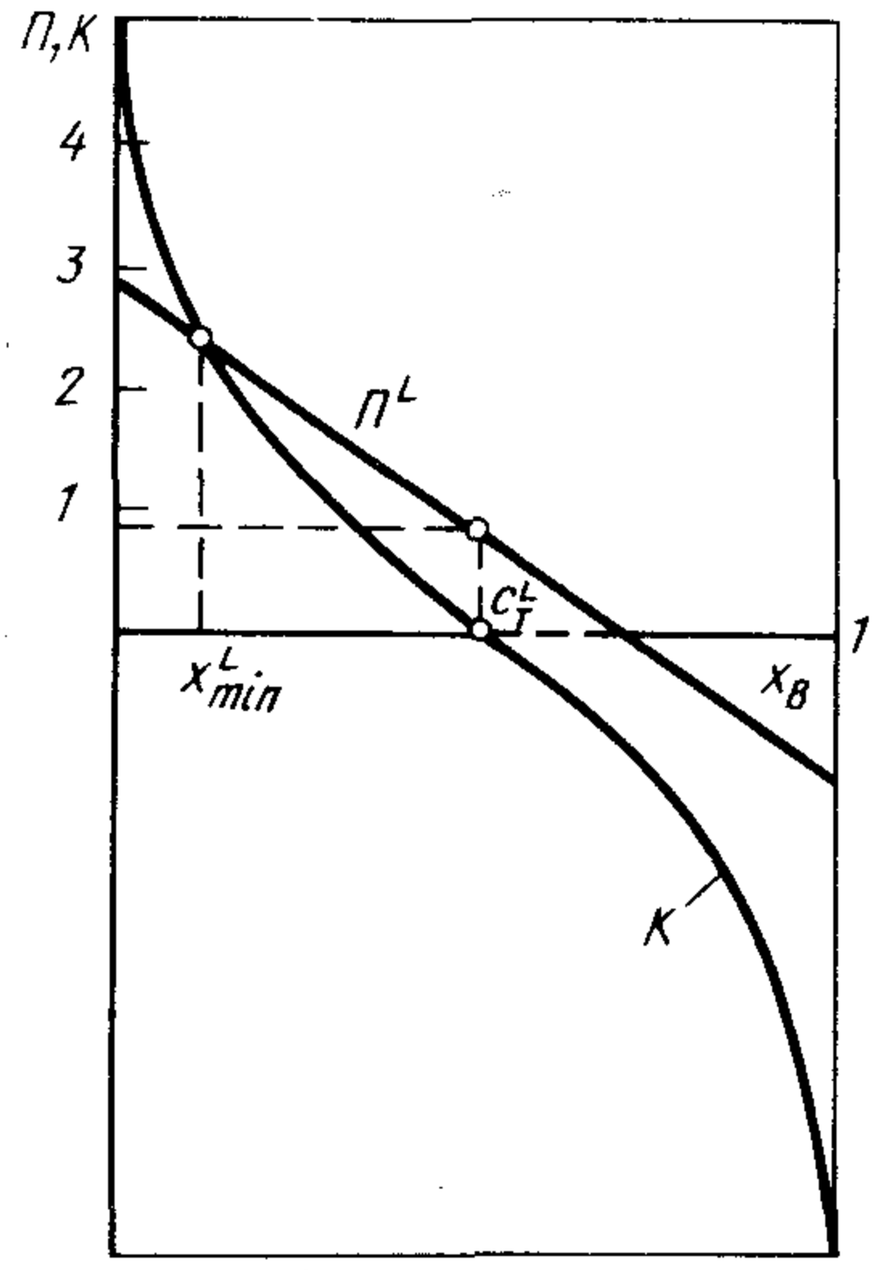


Рис. 72. Геометрическое решение уравнения (VII. 30) при $\omega^L < 0$

Рис. 73. Геометрическое решение уравнения (VII. 30) при $0 < \omega^L < 2RT$

ке (рис. 73), в которой, согласно формуле (VII. 6), производная $(\mathrm{d}^2 g/\mathrm{d}\, x^2)^L_{T,\,p} > 0$.

Следовательно, при небольших положительных значениях ω^L, когда выполняется условие (VII. 6), кривая g^L имеет один минимум, положение которого определяется точкой пересечения Π^L с K. При понижении температуры положение минимума смещается от $x_{\min} > 1/2$ до $x_{\min} < 1/2$.

Б. При некоторой критической температуре T_k прямая Π^L касается кривой K. Тогда $T_k = 2\,x_k(1 - x_k)\,\omega/R$. На основании этого выражения легко убедиться, что состав, отвечающий критической точке, равен 0,5. Подставив значение $x^L = 0{,}5$ в формулу (VII. 30), найдем, что $c^L_{T_k} = 0$, т.е. при критической температуре, в соответствии с уравнением (VII. 31), химические потенциалы компонентов одинаковы.

В. При $T < T_k$ прямая Π^L пересекает кривую K в трех точках (рис. 74), причем $c^L_T > 0$. В двух крайних точках выполняется условие (VII. 6), а в средней

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)^L_{T,\,p} = -2\,\omega^L + \frac{RT}{x^L_2(1 - x^L_2)} < 0\,. \qquad \text{(VII. 32)}$$

Следовательно, на кривой g^L имеются два минимума, а между ними один максимум (см. рис. 19). При температурах ниже критической система расслаивается. Если к кривой K провести две касательные a_1a_2 и a_3a_4, параллельные прямой Π^L, то в интервале концентраций между точками касания x'_B и x''_B выполняется условие (VII. 32). Абсциссы точек касания соответствуют точкам перегиба. Вне этого интервала соб-

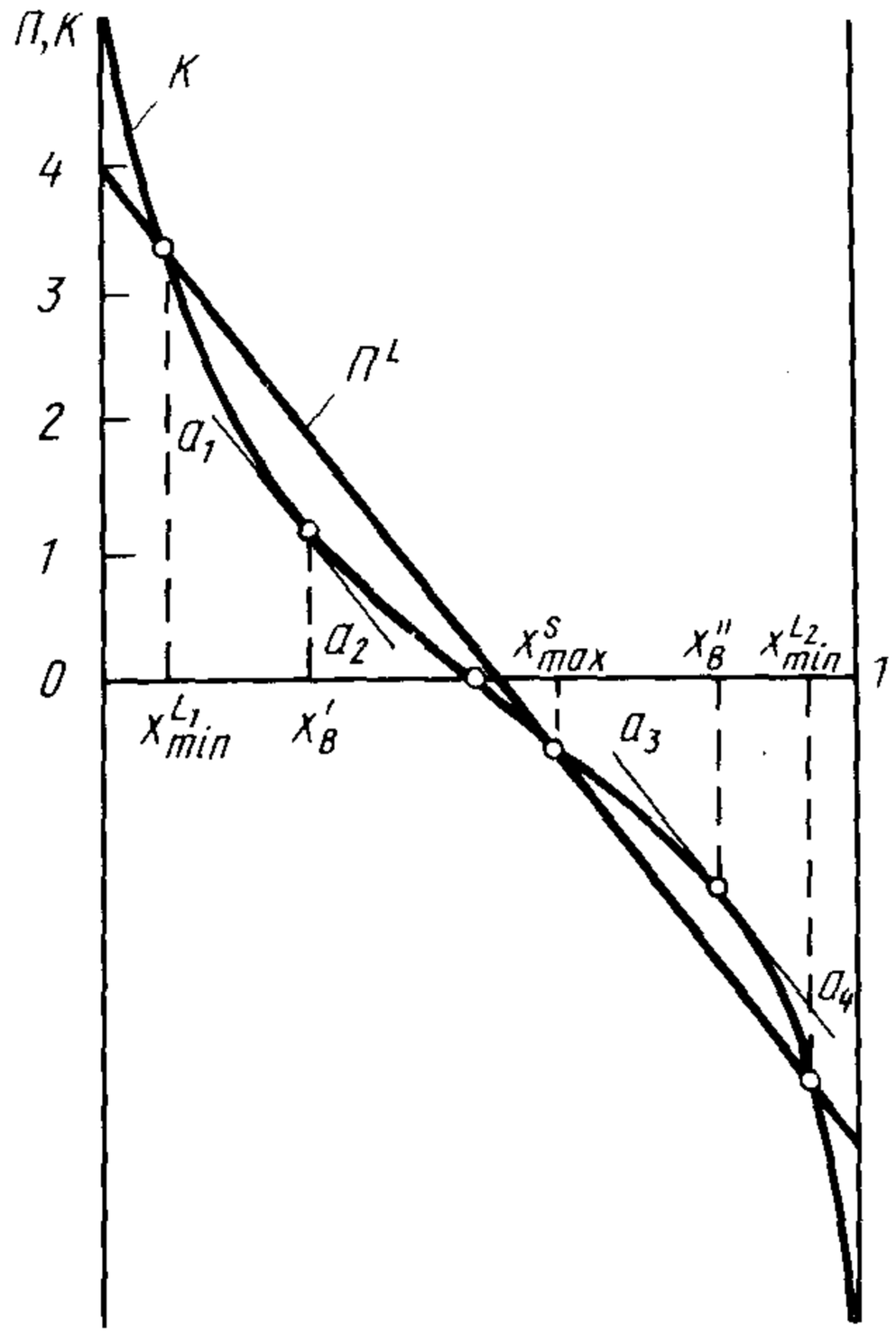


Рис. 74. Геометрическое решение уравнения (VII.30) при $\omega^L > 2RT$

людается условие (VII. 7). Итак, кривая g^L может быть двух видов в зависимости от величины ω^L:

1) при $\omega^L < 0$ и при всех значениях ω^L, удовлетворяющих условию $0 < \omega^L < RT/[2\,x^L\,(1 - x^L)]$, кривая g^L имеет один минимум, так как наименьшее значение правой части неравенства равно $2\,RT$, то его можно записать в виде $\omega^L < 2\,RT$;

2) если в некотором интервале концентраций, включающем концентрацию $x = 0{,}5$, выполняется неравенство $\omega^L > RT/[2\,x^L\,(1 - x^L)]$, т.е., если $\omega^L > 2\,RT$, то кривая g^L имеет два минимума, а между ними один максимум (случай расслоения).

Для более полной характеристики кривой g^L можно еще определить ее радиус кривизны:

$$\rho^L = \frac{\left\{\sqrt{1 + [(1 + 2\,x^L)(\omega^L/RT) + c_T^L + \ln[x^L/(1 - x^L)]]^2}\right\}^3}{-2\,\omega^L + RT/[x^L\,(1 + x^L)]}. \quad \text{(VII. 33)}$$

Если $\omega^L > 0$, то при $T = T_k$ $\rho^L \to \infty$, при $T > T_k$ $\rho^L > 0$ и при $T < T_k$ в некотором интервале концентраций $\omega^L < 0$. При $\omega^L < 0$ всегда $\rho^L > 0$, т.е. кривая обращена во всех точках выпуклостью вниз. При прочих равных условиях чем больше энергия смешения, тем больше радиус кривизны. Чтобы выяснить зависимость ρ^L от температуры, положим $x^L = 1/2$. При этом

$$\rho^L = [\sqrt{1 + (c_T^L)^2}]^3/(-2\,\omega^L + 4\,RT). \quad \text{(VII. 34)}$$

С повышением температуры c_T^L уменьшается [см. формулу (VII. 31)] и ρ^L тоже уменьшается.

Аналогично можно исследовать поверхность $g^S = f(x^S, T)$. Зная форму кривых энергии Гиббса сосуществующих фаз, можно при помощи метода Розебома (см. [117]) рассмотреть различные типы диаграмм состояния.

А. $\omega^L = \omega^S = 0$, т.е. взаимодействие одноименных и разноименных атомов в обеих фазах одинаково. При этом прямые Π^L и Π^S параллельны оси x и каждая пересекает кривую K в одной точке. Уравнение (VII. 30) в этом случае приобретает вид:

для жидкой фазы $c_T^L = \ln[(1 - x^L)/x^L]$, (VII. 35)

для твердой фазы $c_T^S = \ln[(1 - x^S)/x^S]$. (VII. 36)

Оба уравнения могут быть решены аналитически. Кривые g^L и g^S в этом случае имеют по одному минимуму. Расстояние между минимумами $(x^L_{\min} - x^S_{\min})$ зависит от разности $c_T^L - c_T^S$. Расстояние между точками касания x^L и x^S общей касательной к кривым g^L и g^S также зависит от этой разности: чем меньше $c_T^L - c_T^S$, тем ближе значения x^L и x^S. Если принять, что c_T^L больше c_T^S, то прямая Π^L окажется выше прямой Π^S (рис. 75). При понижении температуры точки $x^L_{\min}$ и $x^S_{\min}$ перемещаются влево, причем все время $x^L_{\min} < x^S_{\min}$. Если теперь

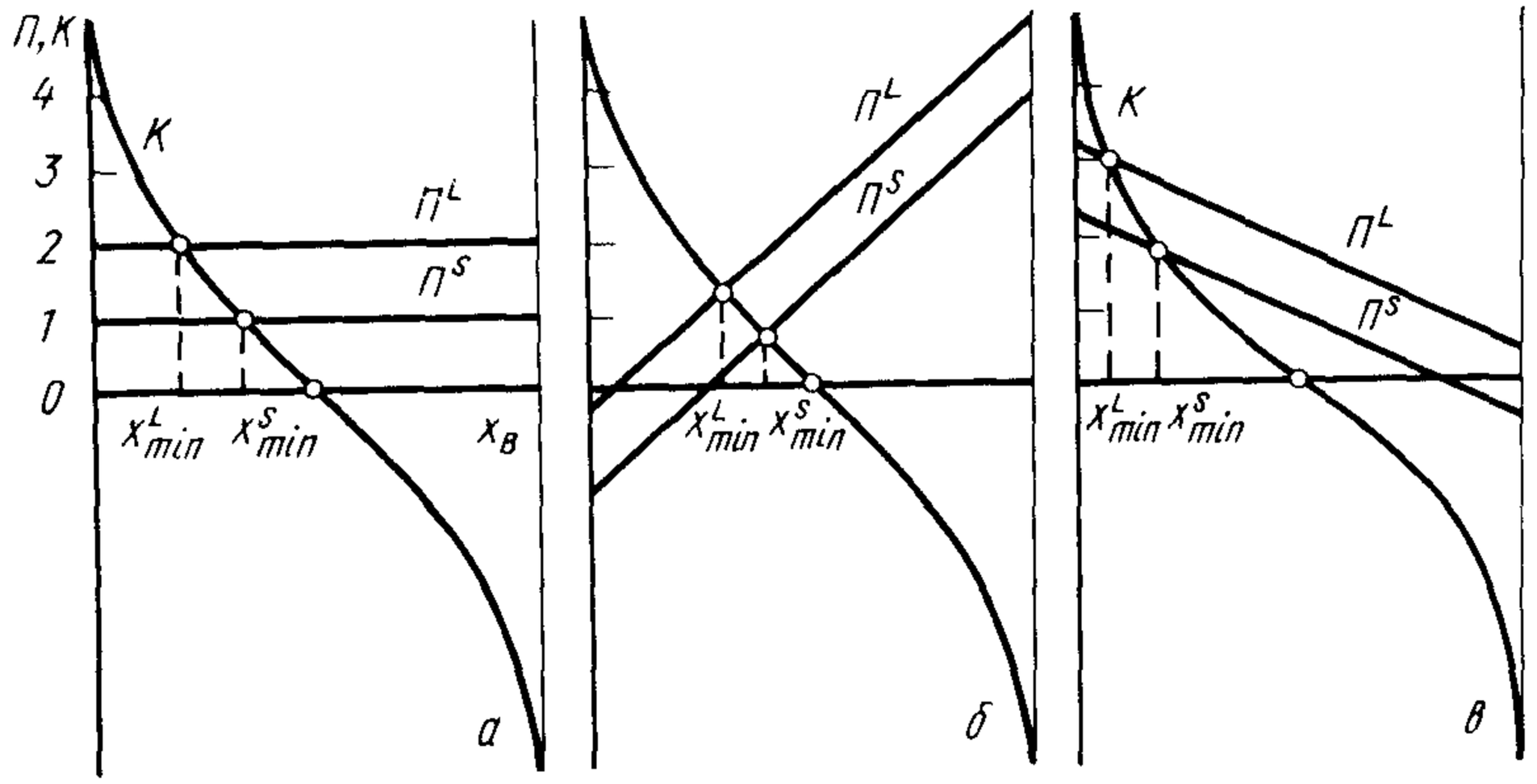


Рис. 75. Геометрическое решение уравнения (VII. 30) при условиях:
$а - \omega^L = \omega^S = 0$; $б - \omega^L = \omega^S < 0$; $в - 0 < \omega^L = \omega^S = 2RT_k < 2RT$

построить диаграмму как геометрическое место проекций на плоскость (x, T) точек касания x^L и x^S общей касательной к кривым g^L и g^S, то получится диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов типа сигары (см. рис. 18).

Б. $\omega^L = \omega^S < 0$; $T^o_{m,1} \neq T^o_{m,2}$. При этом условии прямые $П^L$ и $П^S$ параллельны между собой, а наклон их положителен (рис. 75). При понижении температуры, как и в предыдущем случае, значение x^L_{min} все время меньше x^S_{min}. Изменение x^L и x^S (концентраций сосуществующих фаз) происходит, главным образом из-за различного характера перемещения кривых g^L и g^S с температурой, и в итоге также получается диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов типа сигары.

В. $0 < \omega^L = \omega^S = 2RT_k < 2RT$; $T_k < T$. Как уже отмечалось, при положительной энергии смешения прямые $П^L$ и $П^S$ имеют отрицательный наклон. При небольших значениях ω каждая из этих прямых пересечет кривую K только в одной точке (рис. 75). При понижении температуры $x^L_{min} < x^S_{min}$ и $x^L < x^S$. В итоге получается сигара. С дальнейшим понижением температуры прямая $П^S$ коснется кривой K при некоторой температуре T_k, а при еще более низких температурах пересечет кривую K в трех точках, что соответствует образованию на кривой g^S двух минимумов, и следовательно, распаду твердой фазы.

На основании соотношений (см. гл. V) для рассматриваемых случаев уравнение сигары может быть записано в виде

$$T = \frac{\omega[(x^L_2)^2 - (x^S_2)^2] + \Delta H^o_{m,1}}{\Delta S_{m,1} - R \ln[(1 - x^L_2)/(1 - x^S_2)]} \qquad \text{(VII. 37)}$$

или

$$T = \frac{\omega\{(1 - x_2^L)^2 - (1 - x_2^S)^2\} + \Delta H^{\circ}_{m,\,2}}{\Delta S_{m,\,2} - R\ln(x_2^L)/(x_2^L)}. \qquad \text{(VII. 38)}$$

При отрицательных энергиях смешения сигара получается более узкой, чем при $\omega = 0$. При $\omega > 0$ характер кривых может быть более сложным, особенно при больших значениях ω.

Г. $\omega^L < \omega^S < 2RT$. В этом случае положения $x^L_{\min}$ и $x^S_{\min}$ близки одно к другому (рис. 76, *а*). Радиус кривизны ρ^L кривой g^L меньше радиуса кривизны g^S, согласно выражениям (VII. 33) и (VII. 34). В этом случае, как было показано ранее, получается диаграмма состояния с точкой равных концентраций с минимумом (см. рис. 21).

Д. $\omega^S < \omega^L < 2RT$. В этом случае $\rho^L > \rho^S$. Положения минимумов кривых g^L и g^S близки, так как при $T > T^{\circ}_{m,\,2}$ разность $c^L_T - c^S_T$ мала, и прямые Π^L и Π^S пересекают K в близких точках (рис. 76, *б*). Таким образом, при таком соотношении энергий смешения обеих фаз на диаграмме состояния получается точка равных концентраций с максимумом.

Далее, используя аналогичные построения, можно получить критерии формирования других видов диаграмм состояния.

При условии $\omega^L < 2RT$, а $\omega^S > 2RT$ (значения температур плавления чистых компонентов отличаются мало) получается диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в твердой фазе с эвтектической точкой.

При $\omega^L < 2RT$, а $\omega^S > 2RT$ ($T^{\circ}_{m,\,2} \gg T^{\circ}_{m,\,1}$) получается диаграмма состояний с ограниченной растворимостью в твердой фазе с перитектической точкой.

При $\omega^L > 2RT$, $\omega^S < 2RT$ может происходить расслаивание в жидкой фазе при наличии неограниченной растворимости в твердой фазе.

При $\omega^L > 2RT$, $\omega^S > 2RT$ (растворимость в обеих фазах ограничена) получается диаграмма фазовых равновесий, представленная на рис. 26.

Таким образом, используя метод Розебома и применяя геометрические построения, Д.С. Каменецкая последовательно рассмотрела возникновение различных типов фазовых диаграмм в зависимости от величины и знака энергии смешения в сосуществующих фазах при учете

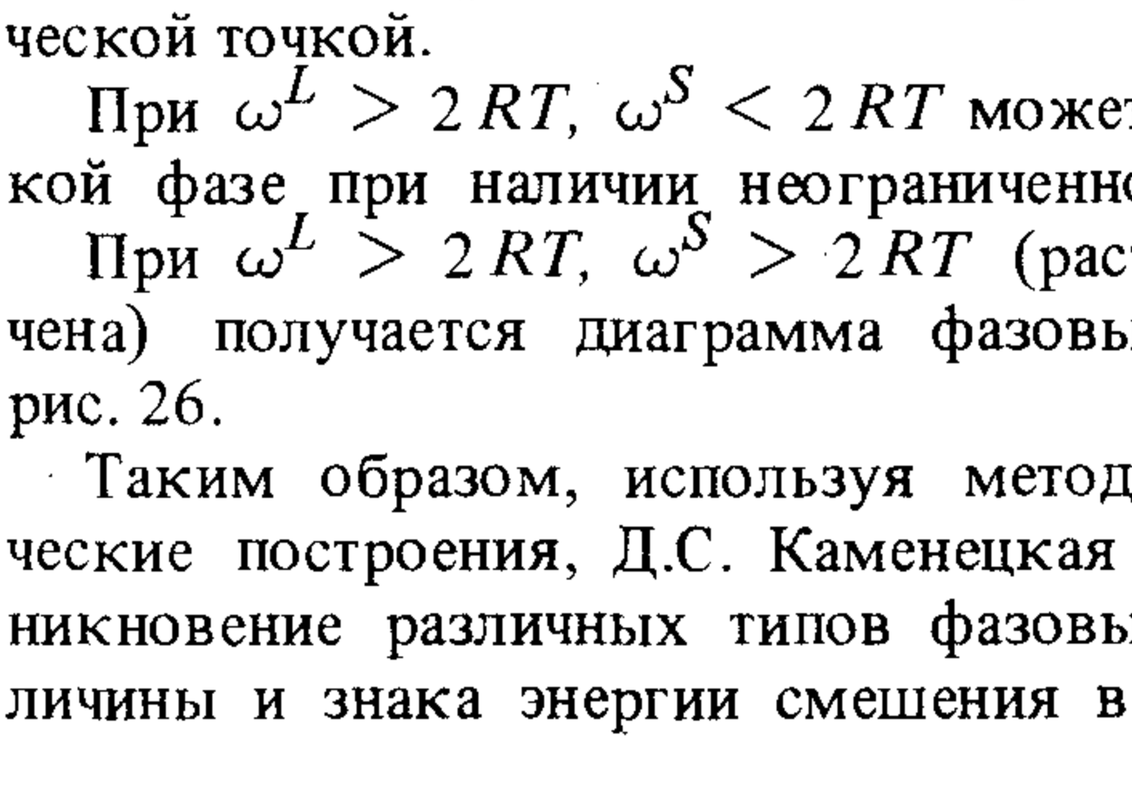


Рис. 76. Геометрическое решение уравнения (VII. 30) для диаграммы состояний с непрерывным рядом твердых растворов при общей точке на кривых ликвидуса и солидуса: *а* – минимума; *б* – максимума

в отдельных случаях соотношения между температурами плавления чистых компонентов. Из работы Д.С. Каменецкой следует, что связь между типом фазовой диаграммы и характером межмолекулярного взаимодействия (величина и знак ω), описываемого в приближении модели регулярных растворов, не однозначна.

3. Прогнозирование простейших типов фазовых диаграмм на основе кривых равных значений энергии Гиббса равновесных фаз

Основные типы диаграмм фазовых равновесий можно прогнозировать, используя кривые равных значений энергии Гиббса фаз, находящихся в равновесии. Такой подход, предложенный в ряде работ Х. Оонка [299, 337] и являющийся развитием метода Розебома, дает возможность на более строгой количественной основе установить взаимосвязь между характером взаимодействия компонентов в системе и избыточными термодинамическими функциями равновесно сосуществующих фаз. Дадим представление о сущности рассматриваемого подхода на основе установления положения кривой равных значений энергий Гиббса равновесных фаз с помощью метода геометрической термодинамики (см. [117]). Рассмотрим равновесие между твердой и жидкой фазами. Как было показано в гл. III (см. рис. 13), составы S_1 и l_1 равновесных фаз α и L устанавливают, проводя общую касательную a_1a_2 к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса твердой и жидкой фаз. Рассмотрим эту зависимость отдельно при температуре $T = T_1$. На рис. 77 видно, что изотермы функции $G = f(x)$ при температуре T_1 пересекаются в точке M, проектируя которую к температуре T_1 на фазовой диаграмме, получаем точку M, определяющую координаты линии равных значений G на плоскости $T - x$.

Последовательно воспроизводя аналогичные построения для других температур, получим положение линии $T_A - T_o$ (кривой разных значений G) на фазовой диаграмме.

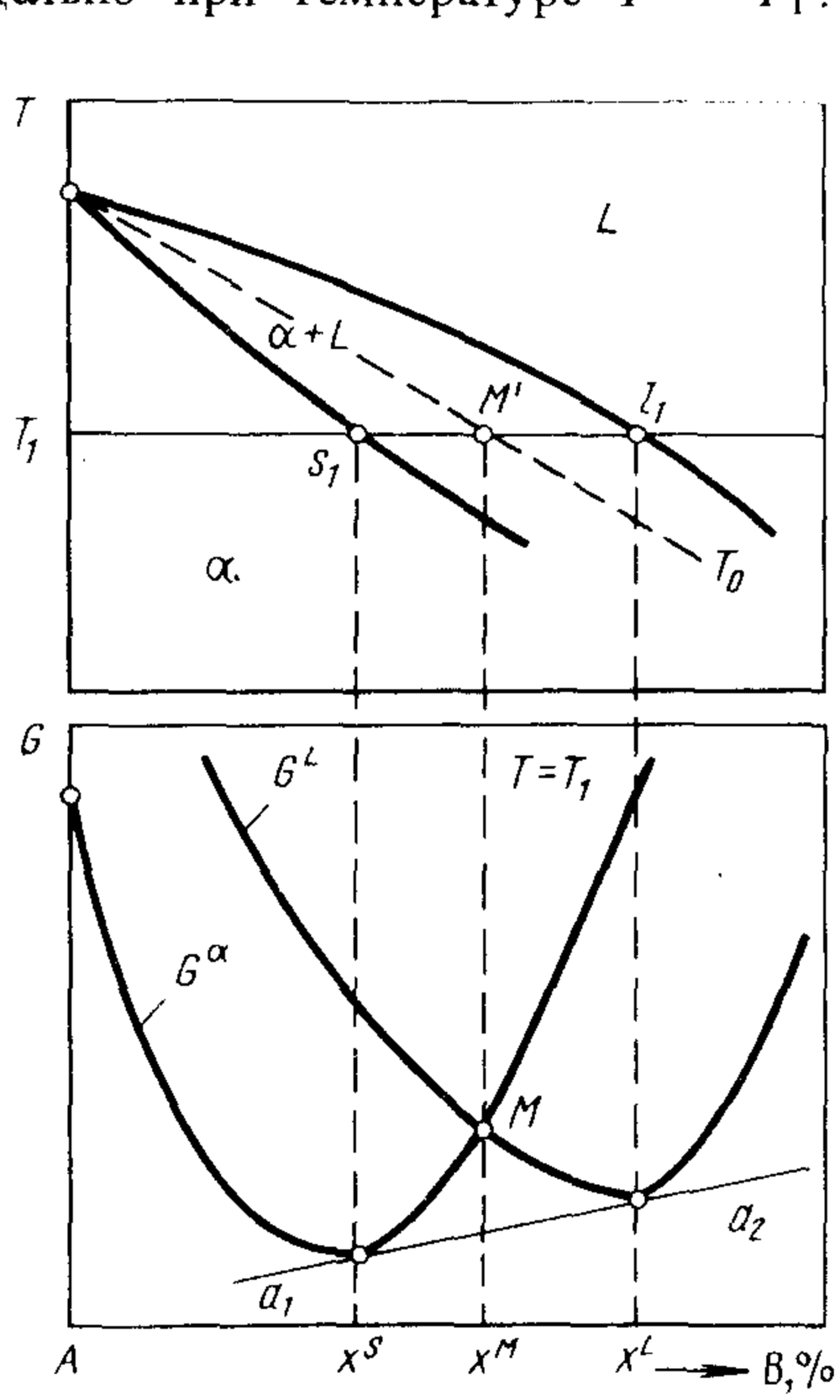


Рис. 77. Схема построения линии температур равных значений энергии Гиббса твердой и жидкой фаз путем проектирования точки M на изотерму T проекции $(T - x)$ в точку M'

Очевидно, что состав x_M занимает промежуточное положение между составами сосуществующих фаз $x^S < x^M < x^L$, и поэтому кривая равных значений G всегда проходит между кривыми ликвидуса и солидуса.

Если составы сосуществующих фаз одинаковы (системы с экстремумом на кривых моновариантного равновесия (см. рис. 21), то справедливо равенство $x^S = x^M = x^L$, и кривая равных значений G должна проходить через экстремум. Из условия $G^S = G^L$ или $\Delta G = 0$ вытекает аналитическое выражение для кривой равных значений $G(EGC)$ в следующем виде

$$(1 - x)\,\Delta\mu_1^{\circ}(T) + x\,\Delta\mu_2^{\circ}(T) + \Delta G^E(T, x) = 0. \qquad \text{(VII. 39)}$$

Раскрывая значения $\Delta\mu_i^{\circ}$ и ΔG^E в этом уравнении, получим соотношение для кривой $T_{\circ}(x)$ в явном виде:

$$T_{EGC}(x) = \frac{(1 - x)T^{\circ}_{m,\,1}\,\Delta S^{\circ}_{m,\,1} + x\,T^{\circ}_{m,\,2}\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2} + \Delta h^E(x)}{(1 - x)\Delta S^{\circ}_{m,\,1} + x\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2} + \Delta S^E(x)} \ldots, \qquad \text{(VII. 40)}$$

где

$$\Delta h^E(x) = h^{E\,L}(x) - h^{E\,S}(x),$$
$$\Delta S^E(x) = S^{E\,L}(x) - S^{E\,S}(x). \qquad \text{(VII. 41)}$$

Кривая равных значений энергий Гиббса равновесных фаз в случае двухфазного равновесия, описываемая уравнением (VII. 40), имеет ясный физический смысл и позволяет интерпретировать ряд интересных явлений, таких как мартенситное превращение в сталях, бездиффузионная кристаллизация, переходы, на которые накладываются ограничения типа $x^S = x^L$, когда линии ликвидуса и солидуса практически совпадают, как в случае диаграмм фазовых равновесий в системах с жидкими кристаллами и т.п. (см. [299, 342–346]).

Представим уравнение (VII. 39) в более удобной для анализа форме

$$T_{EGC}(x) = T_{\circ}(x) + \frac{\Delta G^E_{EGC}(x)}{(1 - x)\Delta S^{\circ}_{m,\,1} + x\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2}} \ldots, \qquad \text{(VII. 42)}$$

где $T_{\circ}(x)$ – нулевая линия, положение которой определяется из выражения:

$$T_{\circ}(x) = \frac{(1 - x)\Delta H^{\circ}_{m,\,1} + x\,\Delta H^{\circ}_{m,\,2}}{(1 - x)\Delta S^{\circ}_{m,\,1} + x\,\Delta S^{\circ}_{m,\,2}}. \qquad \text{(VII. 43)}$$

Иначе выражение (VII. 43) можно представить в виде

$$T_{\circ}(x) = \frac{(1 - x)\Delta H^{\circ}_{m,\,1} + x\,\Delta H^{\circ}_{m,\,2}}{\Delta S^{\circ}_{m,\,1} + x(\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - \Delta S^{\circ}_{m,\,2})}. \qquad \text{(VII. 44)}$$

В большинстве случаев второй член в знаменателе выражения (VII. 44) пренебрежимо мал по сравнению с первым членом, т.е.

$$\Delta S^{\circ}_{m,\,1} \gg x(\Delta S^{\circ}_{m,\,1} - \Delta S^{\circ}_{m,\,2}) \ldots, \qquad \text{(VII. 45)}$$

поэтому линия $T_o(x)$ должна практически совпадать с прямой, соединяющей температуры плавления чистых компонентов. Это положение выполняется тем строже, чем меньше разница температур и соответственно энтропий плавления чистых компонентов.

В соответствии с выражением (VII. 42) и условием (VII. 45) уклонение линии $T_{EGC}(x)$ от линии $T_o(x)$ пропорционально величине разности избыточных энергий Гиббса сосуществующих фаз вдоль линии $T_{EGC}(x)$. Таким образом, характер кривой $\Delta G^E_{EGC}(x)$ непосредственно отражается на форме кривой равных значений энергий Гиббса твердой и жидкой фаз.

Прежде чем на основе изложенных соображений приступить к прогнозированию возможных случаев фазовых равновесий, целесообразно рассмотреть производную кривой равных значений G по концентрации. Продифференцировав уравнение (VII. 42) по концентрации, найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = [-\Delta\mu_1^o(T) + \Delta\mu_2^o(T) + \\ + \left(\frac{\partial\, \Delta G^E(T, x)}{\partial x}\right)_p] / [-(1 - x)\left(\frac{\partial\, \Delta\mu_1^o(T)}{\partial T}\right)_p - \\ - x\left(\frac{\partial\, \Delta\mu_2^o(T)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\, \Delta G^E(T, x)}{\partial T}\right)_p] \ldots . \qquad \text{(VII. 46)}$$

Допуская, что поведение жидкой фазы идеальное, а твердой фазы регулярное и полагая $\Delta S^o_{m,\,1} = \Delta S^o_{m,\,2} = \Delta S_m$, на основании соотношений (VII. 42) и (VII. 45), будем иметь:

$$T_{EGC}(x) = T^o_{m,\,1} + x(T^o_{m,\,2} - T^o_{m,\,1}) - \\ - \frac{\omega^S}{\Delta S_m}(1 - x)x \ldots , \qquad \text{(VII. 47)}$$

$$\left(\frac{\partial\, T_{EGC}(x)}{\partial x}\right)_p = (T^o_{m,\,2} - T^o_{m,\,1}) - \frac{\omega^S}{\Delta S_m}(1 - 2x) \ldots \ldots \text{(VII. 48)}$$

Анализ соотношения (VII. 48) позволяет прогнозировать характер фазовых равновесий в бинарных системах. Из этого соотношения следует, что если по абсолютной величине

$$(T^o_{m,\,2} - T^o_{m,\,1}) < \frac{\omega^S}{\Delta S_m}(1 - 2x) \ldots , \qquad \text{(VII. 49)}$$

то на кривой концентрационной зависимости T_{EGC} наблюдается экстремум – максимум или минимум в зависимости от знака величины ω^S.

Если $\omega_S < 0$, то кривая $T_{EGC} \sim f(x)$ проходит через максимум, что соответствует образованию непрерывного ряда твердых растворов с максимумом на кривых ликвидуса и солидуса. Наоборот, если $a^S > 0$, то будет формироваться диаграмма состояния с общей точкой мини-

мума на кривых ликвидуса и солидуса и образованием непрерывного ряда твердых растворов.

Возможен случай, когда по абсолютной величине разность температур плавления компонентов

$$(T^{\circ}_{m,\,2} - T^{\circ}_{m,\,1}) > \frac{\omega^S}{\Delta S_m}(1 - 2x) \ldots . \qquad \text{(VII. 50)}$$

Тогда при отрицательных и положительных значениях ω^S зависимость $T_{EGC} \sim f(x)$ будет монотонной, что соответствует диаграмме состояния с непрерывным рядом твердых растворов типа "сигары". Характер зависимости T_{EGC} от концентрации для описанных случаев показан на рис. 78, *а* (кривые *1 – 4*). При положительных значениях энергии смешения ω^S в твердом состоянии должен расходоваться твердый раствор с образованием области несмешиваемости. Если при наложении купола расслаивания (рис. 78, *б*, кривая *5*) на концентрационную зависимость T_{EGC} она монотонна (рис. 78, *б*, кривая *6*), то формируется диаграмма состояния перитектического типа. Если же эта зависимость в области несмешиваемости проходит через минимум (рис. 78, *б*, кривая *7*), то фазовая диаграмма должна быть эвтектической. Два последних случая иллюстрированы рис. 78, *б*.

Результаты, полученные в работе [337], свидетельствуют о том, что один и тот же тип диаграммы фазовых равновесий может быть связан с различным характером межмолекулярного взаимодействия и, наоборот, один и тот же характер межмолекулярного взаимодействия может привести к возникновению разных типов фазовых равновесий.

Попытки исследовать связи топологических типов диаграмм фазовых равновесий с параметрами взаимодействия, описывающими избыточные термодинамические функции фаз на основе простых моделей (главным образом, регулярной) с привлечением экспериментальных данных предпринимались также в работах [347–349]. Более полно работы по данному направлению представлены в обзорах [350, 351].

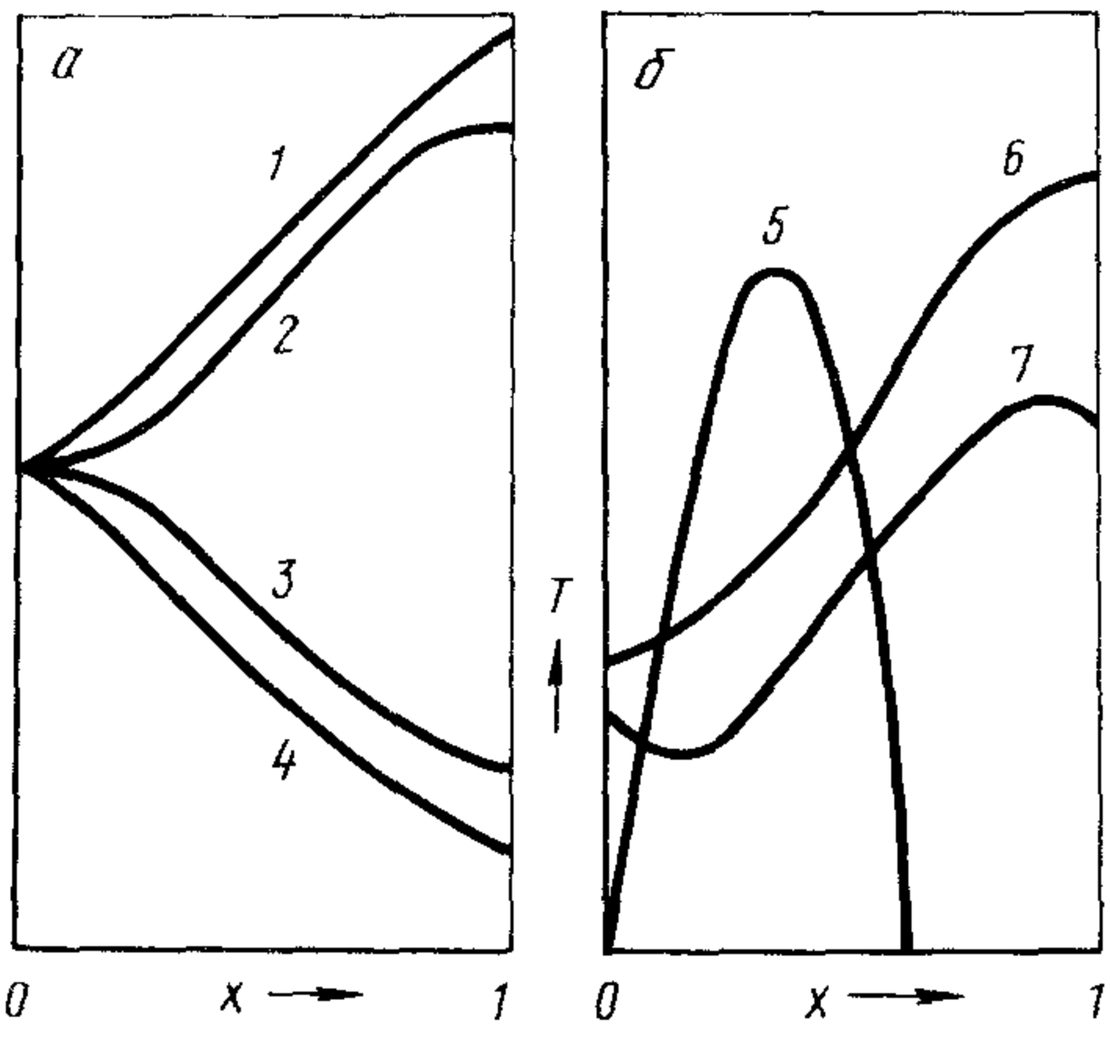


Рис. 78. Кривые равных значений энергии Гиббса для модельных систем, в которых жидкие растворы идеальные, а твердые – регулярные: *а* – высокотемпературная область; *б* – низкотемпературная область

В заключение отметим, что все попытки прогнозировать возможные типы диаграмм состояния на основе модели регулярных растворов из-за объективной ограниченности этой модели следует рассматривать как чисто качественные. При этом наиболее последовательный подход к данному вопросу в работах Д.С. Каменецкой, по существу, мало прибавляет к качественным выводам, получаемым на основе метода Розебома. Однако даже качественные прогнозы ограничиваются самым главным допущением, согласно которому эволюция диаграмм происходит при сочетании купола расслаивания в твердой фазе с двухфазным равновесием между жидкой и твердой фазами, хотя такой подход в принципе ниоткуда не вытекает.

Современный подход к термодинамическому расчету фазовых диаграмм в бинарных и многокомпонентных системах базируется на применении сложных формально-математических ("гибких") или учитывающих ассоциативные равновесия в растворе моделей, характеризующих зависимость термодинамических свойств фаз от параметров состояния. Это стало возможным благодаря широкому использованию ЭВМ. Машинный расчет фазовой диаграммы можно осуществить, исходя из общего принципа равновесия гетерогенной системы, сформулированного Дж. Гиббсом [1] на основе либо поиска минимума энергии Гиббса, либо решения системы уравнений, выражающих условие проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса сосуществующих фаз (метод общей касательной) и выбора среди возможных решений термодинамически стабильных. Некоторые алгоритмы и программы для проведения указанных расчетов можно найти в работах [352–360]. Надежность прогнозирования, особенно в случае многокомпонентных систем, удается значительно улучшить совместной обработкой данных известных участков фазовой диаграммы и имеющейся в наличии термодинамической информации (процедура взаимосогласования) [355, 363, 364].

Алгоритм расчета фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах на основе метода минимизации энергий Гиббса системы будет приведен в гл. XI (см. также [41, 42]).

4. Прогнозирование характера фазовых равновесий в двухкомпонентных системах на основе модели идеального ассоциированного раствора

Зададимся вопросом, какие виды фазовых равновесий в бинарных системах $A - B$ можно принципиально описать на основе модели ассоциированного раствора. Частично такой анализ выполнен в работах [4, 365, 366].

Я.Л. Хариф и др. [365] рассмотрели для идеального ассоциированного раствора равновесие между двухкомпонентными конденсированными фазами (α и β), учитывая химические реакции вида:

$$A^{\beta} + B^{\beta} \rightleftharpoons AB^{\beta}, \qquad \text{(VII. 51)}$$

$$A^{\alpha} + B^{\alpha} \rightleftharpoons AB^{\alpha}. \qquad \text{(VII. 52)}$$

Условия равновесия фаз α и β для данного случая определяются следующими уравнениями:

$$\mu^{\alpha}_{A_1} + \mu^{\alpha}_{B_1} = \mu^{\alpha}_{AB}, \qquad \text{(VII. 53)}$$

$$\mu^{\alpha}_{A_1} + \mu^{\beta}_{B_1} = \mu^{\beta}_{AB}, \qquad \text{(VII. 54)}$$

$$\mu^{\alpha}_{A_1} = \mu^{\beta}_{A_1}, \qquad \text{(VII. 55)}$$

$$\mu^{\alpha}_{B_1} = \mu^{\beta}_{B_1}, \qquad \text{(VII. 56)}$$

$$\mu^{\alpha}_{AB} = \mu^{\beta}_{AB}, \qquad \text{(VII. 57)}$$

где

$$\mu_i = \mu^{o}_i + RT \ln x_i . \qquad \text{(VII. 58)}$$

На основе равенств (VII. 53) – (VII. 58) и уравнений материального баланса для компонентов согласно работе [365], нетрудно получить основные выражения для расчета возможных $T - x$ диаграмм бинарной системы вида

$$(a_1^{\alpha\ \beta} - a_3^{\alpha\ \beta})(x^{\alpha}_{A_1})^2 + [a_3^{\alpha\ \beta} - 1 + (a_1^{\alpha\ \beta} - a_2^{\alpha\ \beta})b_1]\, x^{\alpha}_{A_1} + b_1(a_2^{\alpha\ \beta} - 1) = 0, \qquad \text{(VII. 59)}$$

$$(a_1^{\beta\ \alpha} - a_3^{\beta\ \alpha})(x^{\beta}_{A_1})^2 + [a_3^{\beta\ \alpha} - 1 + (a_1^{\beta\ \alpha} - a^{\beta\ \alpha})\, b_2]\, x^{\beta}_{A_1} + b_2(a_2^{\beta\ \alpha} - 1) = 0, \qquad \text{(VII. 60)}$$

$$x^{j}_{AB} = \frac{1 - x^{j}_{A_1}}{b/x^{j}_{A_1} + 1}, \quad (b \equiv b_1 \text{ или } b_2), \qquad \text{(VII. 61)}$$

$$x^{j}_{B} = (1 - x^{j}_{A_1})/(1 + x^{j}_{AB}), \qquad \text{(VII. 62)}$$

$$x^{j}_{A} + x^{j}_{B} = 1, \qquad \text{(VII. 63)}$$

$$x^{j}_{A_1} + x^{j}_{B_1} + x^{j}_{AB} = 1. \qquad \text{(VII. 64)}$$

Здесь $\alpha_1^{\alpha\ \beta}$, $a_2^{\alpha\ \beta}$ и $a_3^{\alpha\ \beta}$ – коэффициенты распределения A_1, B_1 и AB между фазами β и α соответственно, которые определяются равенствами:

$$a_1^{\alpha\ \beta} = \frac{x^{\beta}_{A_1}}{x^{\alpha}_{A_1}} = \exp[(\mu^{o\ \alpha}_{A_1} - \mu^{o\ \beta}_{A_1})/RT], \qquad \text{(VII. 65)}$$

$$a_2^{\alpha\ \beta} = \frac{x^{\beta}_{B_1}}{x^{\alpha}_{B_1}} = \exp[(\mu^{o\ \alpha}_{B_1} - \mu^{o\ \beta}_{B_1})/RT], \qquad \text{(VII. 66)}$$

$$a_3^{\alpha\ \beta} = \frac{x^{\beta}_{AB}}{x^{\alpha}_{AB}} = \exp[(\mu^{o\ \alpha}_{AB} - \mu^{o\ \beta}_{AB})/RT], \qquad \text{(VII. 67)}$$

параметр b_j – константа диссоциации ассоциата AB в i-той фазе, рассчитываемая по уравнению

$$b_j = \frac{x^i_{A_1} x^i_{B_1}}{x^i_{AB}} = \exp\left[(\mu^{o\,i}_{AB} - \mu^{o\,i}_{A_1} - \right.$$

$$\left. - \mu^{o\,i}_{B_1})/RT\right]. \quad (j = 1,2;\ i = \alpha, \beta). \qquad \text{(VII. 68)}$$

Температурная зависимость коэффициентов распределения описывается следующим равенством:

$$a^{ij}_l = \exp\left(\frac{\Delta h^{ij}_l}{RT} - \frac{\Delta s^{ij}_l}{R}\right). \qquad \text{(VII. 69)}$$

Параметры, входящие в уравнения (VII. 59) и (VII. 60), связаны между собой выражениями:

$$a^{\alpha\,\beta}_1 a^{\alpha\,\beta}_2 b_1 = a^{\alpha\,\beta}_3 b_2 = \exp(\Delta G^o_f/RT) = b_3\,, \qquad \text{(VII. 70)}$$

где

$$\Delta G^o_f = \mu^{o\,\alpha}_{AB} - \mu^{o\,\beta}_{A_1} - \mu^{o\,\beta}_{B_1} = \Delta H^o_f - T\Delta S^o_f. \qquad \text{(VII. 71)}$$

Из соотношений (VII. 70) согласно [365] следует, что

$$(a_1,\ a_2) \geqslant 1 \geqslant a_3 > 0;\quad b_2 > b_1\,; \qquad \text{(VII. 72)}$$

при $b_3 \to 0$, $b_1 \to 0$ и $b_2 \to 0$.

Решение уравнений (VII. 59), (VII. 60) может иметь два действительных корня, если выполняется следующее равенство

$$[a^{ij}_3 - 1 + (a^{ij}_1 - a^{ij}_2)\,b]^2 \geqslant 4\,b\,(a^{ij}_1 - a^{ij}_3)(a^{ij}_2 - 1)\,. \qquad \text{(VII. 73)}$$

При $a^{ij}_1 = a^{ij}_2$ условие (VII. 73) упрощается

$$0 \leqslant b \leqslant (a^{ij}_3 - 1)^2/4(a^{ij}_1 - a^{ij}_3)(a^{ij}_1 - 1)\,. \qquad \text{(VII. 74)}$$

При этом оба корня могут удовлетворять неравенству

$$0 \leqslant x_{A_1} \leqslant 1. \qquad \text{(VII. 75)}$$

Если при экстремальной температуре справедливы неравенства:

$$\mu^{o\,i}_{A_1} > \mu^{o\,j}_{A_1};\quad \mu^{o\,i}_{B_1} > \mu^{o\,j}_{B_1};\quad \mu^{o\,i}_{AB} < \mu^{o\,j}_{AB}\,, \qquad \text{(VII. 76)}$$

то фаза i будет промежуточной в системе $A - B$.

Температура и состав экстремума определяются соответственно из уравнений

$$[a^{ij}_3 - 1 + (a^{ij}_1 - a^{ij}_2)\,b]^2 = 4\,b\,(a^{ij}_1 - a^{ij}_3)(a^{ij}_2 - 1)\,, \qquad \text{(VII. 77)}$$

$$x^i_{A_1} = \frac{a^{ij}_3 - 1 + (a^{ij}_1 - a^{ij}_2)b}{2\,(a^{ij}_1 - a^{ij}_3)}. \qquad \text{(VII. 78)}$$

Решение уравнений (VII. 59), (VII. 60) может иметь только один корень, удовлетворяющий условию (VII. 75). В этом случае фаза i не будет промежуточной, но решение, согласно работе [365], имеет физический смысл только при

$$\mu_{A_1}^{o\,i} \leqslant \mu_{A_1}^{o\,j}, \quad \mu_{B_1}^{o\,i} \geqslant \mu_{B_1}^{o\,j}. \tag{VII. 79}$$

Если в системе $A - B$ могут устанавливаться моновариантные равновесия типа $\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \gamma$, то коэффициенты распределения, описывающие эти равновесия, связаны между собой равенством

$$a_i^{\alpha\,\beta} = a_i^{\alpha\,\gamma}\, a_i^{\gamma\,\beta}. \tag{VII. 80}$$

Условия нонвариантного равновесия трех конденсированных фаз определяются уравнениями [366]:

$$a_1^{\alpha\,\beta} = \frac{A_1^{\gamma\,\alpha}(B_1^{\beta\,\alpha} \pm \sqrt{D_1^{\beta\,\alpha}})}{A_1^{\beta\,\alpha}(B_1^{\gamma\,\alpha} \pm \sqrt{D_1^{\gamma\,\alpha}})}, \tag{VII. 81}$$

$$a_2^{\gamma\,\beta} = \frac{A_2^{\gamma\,\alpha}(B_2^{\beta\,\alpha} \pm \sqrt{D_2^{\beta\,\alpha}})}{A_2^{\beta\,\alpha}(B_2^{\beta\,\alpha} \pm \sqrt{D_2^{\gamma\,\alpha}})}, \tag{VII. 82}$$

где

$$A_1^{ij} = (a_1^{ij} - a_3^{ij}), \quad A_2^{ij} = (a_2^{ij} - a_3^{ij}), \tag{VII. 83}$$

$$B_1^{ij} = 1 - a_3^{ij} + (a_2^{ij} - a_1^{ij})\, b^i, \quad B_2^{ij} = 1 - a_3^{ij} + (a_1^{ij} - a_2^{ij})\, b^i, \tag{VII. 84}$$

$$D_1^{ij} = (B_1^{ij})^2 - 4\, A_1^{ij}(a_2^{ij} - 1)\, b^i, \quad D_2^{ij} = (B_2^{ij})^2 - 4\, A_2^{ij}(a_1^{ij} - 1)\, b^i. \tag{VII. 85}$$

Конкретные знаки "+" или "–" в уравнениях (VII. 81) и (VII. 82) определяются типом диаграммы состояния. Полагая в уравнении (VII. 60) коэффициенты распределения $a_1^{\beta/\alpha}$ и $a_2^{\beta/\alpha}$ равными нулю (компоненты A и B нерастворимы в соединении AB) при допущении, что реакция (VII. 52) отсутствует в твердой фазе α ($x_{AB}^{\alpha} = 1$), в соответствии с работой [365] получим выражение, которое определяет концентрацию жидких растворов, равновесных с твердой точечной фазой AB:

$$a_3^{\beta\,\alpha}(x_{A_1}^{\beta})^2 + (1 - a_3^{\beta\,\alpha})\, x_{A_1}^{\beta} + B^{\beta} = 0. \tag{VII. 86}$$

Если ассоциат AB отсутствует в расплаве (идеальный раствор из компонентов A и B), то величина $a_3^{\beta\,\alpha} \to \infty$ и выражение (VII. 86) преобразуются в уравнение, справедливое для полностью диссоциирующего в жидкой фазе соединения AB, типа

$$(x_A^{\beta})^2 - x_A^{\beta} + b_3 = 0. \tag{VII. 87}$$

Приведенные выше соотношения с учетом выражения

$$\mu_i^{o} = h_i^{o} - T\, s_i^{o},$$

где h_i^{o} и s_i^{o} – стандартные мольная энтальпия и энтропия i-той молекулярной формы соответственно, позволяют, варьируя параметрами h_i^{o} и s_i^{o}, рассчитать возможные типы диаграмм состояний системы $A - B$,

которые описываются на основе модели идеального ассоциированного раствора. Такие расчеты $T - x$ диаграмм, выполненные в работах [365, 366], показали, что модель идеального ассоциированного раствора позволяет прогнозировать довольно сложные типы фазовых равновесий.

На рис. 79 показаны отдельные фрагменты диаграмм. Кривые ликвидуса точечной фазы AB, рассчитанные для модели идеального ассоциированного раствора типа $A_1 + B_1 + AB$, имеют строго симметричный характер (рис. 79, *а*). Крутизна ликвидуса вблизи экстремума явным образом зависит от глубины протекания реакции типа (VII. 51) в жидкой фазе. В тех случаях, когда $a_1^{\alpha\ \beta} \neq a_2^{\alpha\ \beta}$, $b^\alpha > 0$ и $b^\beta > 0$, максимум на кривых ликвидуса и солидуса не совпадает со стехиометрическим составом соединения AB. Если $a_1^{\alpha\ \beta} = a_2^{\alpha\ \beta}$ или $b^\alpha = 0$, то $x_B = 0{,}5$. Подробный анализ формы и положения максимума на кривых ликвидуса и солидуса конгруэнтно плавящегося соединения в системе $A-B$ на основе модели идеального ассоциированного раствора был дан в работах А.Б. Млодзеевского и О.А. Есина (см. [117]) и рассмотрен в гл. VIII.

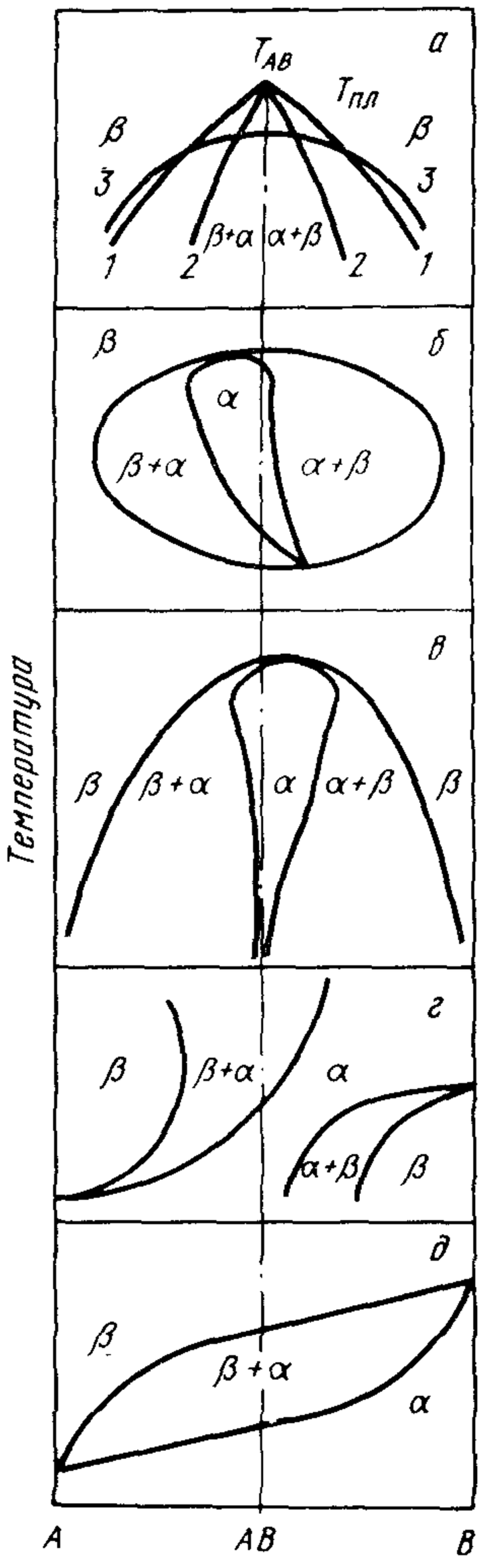


Рис. 79. Диаграммы плавкости системы $A - B$; *а* – для случая точечной фазы AB при $a_э = 1$ (*1*, *2*) и $a_э = 0$ (*3*) и энтропии плавления соединения для кривой *1* больше, чем для кривой *2*; *б*, *в* – при условиях (VII. 73) и (VII. 76), когда производные a_1 и a_2 по температуре имеют равный знак (*б*) или отрицательные (*в*); *г*, *д* – при условиях (VII. 79)

Из уравнения (VII. 87) следует, что максимальное значение величины образования ΔG_f° твердой точечной фазы AB из жидких компонентов A и B не может превышать величину $RT \ln 0{,}25$, т.е. для рассматриваемой модели идеального ассоциированного раствора типа $A_1 + B_1 + AB$, согласно работе [365], справедливо неравенство

$$-\infty \leqslant \Delta G_f^{\circ} \leqslant R T^{\circ\,э}_{m,\,AB} \ln 0{,}25, \qquad \text{(VII. 88)}$$

где $T^{\circ\,э}_{m,\,AB}$ – экспериментальная температура плавления соединения AB.

Если AB не диссоциирует при плавлении, то в точке экстремума $a_3 = 1$ и, значит, $\mu^{\circ\,\alpha}_{AB} - \mu^{\circ\,\beta}_{AB} = 0$. Отсюда

$$T^{\circ}_{m,\,AB} = \Delta_m H^{\circ}_{AB} / \Delta_m S^{\circ}_{AB}, \qquad \text{(VII. 89)}$$

где $\Delta_m H^{\circ}_{AB}$ и $\Delta_m S^{\circ}_{AB}$, $T^{\circ}_{m,\,AB}$ -- гипотетические теплота, энтропия и температура плавления AB соответственно, если бы соединение не диссоциировало в расплаве. В реальном случае в точке плавления AB $0 < a_3 \leqslant 1$, поэтому $\mu^{\circ\,\alpha}_{AB} - \mu^{\circ\,\beta}_{AB} \geqslant 0$ и, следовательно,

$$\Delta_m H^{\circ}_{AB} - T^{\circ\,э}_{m,\,AB} \Delta_m S^{\circ}_{AB} \geqslant 0,$$

$$\Delta_m H^{\circ}_{AB} \Delta_m S^{\circ}_{AB} > T^{\circ\,э}_{m,\,AB}, \quad T^{\circ}_{m,\,AB} > T^{\circ\,э}_{m,\,AB}, \qquad \text{(VII. 90)}$$

т.е. гипотетическая (истинная) температура плавления соединения AB всегда больше, чем измеряемая на опыте [363]. Этот результат заслуживает внимания, поскольку принято считать, что $T^{\circ\,э}_{m,\,AB} = T_{m,\,AB}$.

При значительной диссоциации соединения AB в расплаве, согласно работе [365], приближенно имеем

$$T^{\circ э}_{m,\,AB} \approx \Delta H^{\circ}_f / (\Delta S^{\circ}_f + R \ln 0{,}25), \qquad \text{(VII. 91)}$$

где $\Delta_f H^{\circ}$ и $\Delta_f S^{\circ}$ – стандартные энтальпия и энтропия образования твердого соединения AB из жидких компонентов A и B соответственно.

Используя условия фазовых равновесий вида (VII. 55) и (VII. 56), нетрудно убедиться, что для модели идеального ассоциированного раствора типа $A_1 + B_1 + AB$ нельзя описать диаграмму состояния с непрерывным рядом твердых растворов с точкой минимума. В этом случае формулы, связывающие температуру с концентрациями сосуществующих фаз, преобретают вид:

$$T = \frac{\Delta H_{m,\,A}}{\Delta S_{m,\,A} - R \ln \dfrac{1 - x^L_B (2 + x^L_{AB})}{1 - x^S_B (2 + x^S_{AB})}}, \qquad \text{(VII. 92)}$$

$$T = \frac{\Delta H_{m,\,B}}{\Delta S_{m,\,B} - R \ln \dfrac{1 - x^L_A (2 + x^L_{AB})}{1 - x^S_A (2 + x^S_{AB})}}. \qquad \text{(VII. 93)}$$

Поскольку $b^{\beta} > b^{\alpha}$, то $x^{S}_{AB} > x^{L}_{AB}$ и, следовательно, выражение стоящее под знаком логарифма, в точке экстремума всегда больше единицы. Отсюда имеем неравенства

$$T_e > T^{\circ}_{m,A}; \quad T_e > T^{\circ}_{m,B}, \tag{VII.94}$$

т.е. температура точек равных концентраций выше точек плавления чистых компонентов. Следовательно, получается диаграмма с максимумом. С помощью модели идеальной ассоциированной смеси нельзя описать явление расслаивания, которое наблюдается во многих системах [4, 68], так как условие равенства химических потенциалов компонентов A или B в расслаивающихся растворах (равновесие $L_1 \rightleftharpoons L_2$, $S_1 \rightleftharpoons S_2$) вида:

$$\mu_i^{\circ\, j} + RT \ln x_i^{j} = \mu_i^{\circ\, j'} + RT \ln x_i^{j'} \tag{VII.95}$$

если учесть, что $\mu_i^{\circ\, j} = \mu_i^{\circ\, j'}$, может быть выполнено только при полной тождественности состава сосуществующих фаз, т.е. когда растворы j и j' ничем не отличаются один от другого и поэтому не могут расслаиваться. И. Пригожин и Р. Дефэй [4] сделали дальнейший шаг и рассмотрели влияние ассоциации одного из компонентов на расслаивание в неидеальном растворе, используя модель регулярного ассоциированного раствора. Они показали, что абсолютное значение параметра межмолекулярного взаимодействия в расслаивающемся растворе тем больше, чем меньше степень ассоциации. Однако, как следует из изложенного выше, ассоциация обычного типа (с образованием простых ассоциатов) не может сама по себе привести к расслаиванию. Опытные данные показывают, что для этого необходима ассоциация, приводящая к образованию очень крупных ассоциатов. Таким образом, можно заключить, что расслаивающийся раствор с хорошим приближением описывается как идеальная ассоциированная смесь, если в нем образуются ассоциаты очень больших размеров. Отсутствие же эффекта расслаивания в реальном растворе, где наблюдается очень сильная тенденция к ассоциации, можно отнести на счет принебрежимо малого параметра межмолекулярного взаимодействия.

Глава VIII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Форма и положение максимума на кривых ликвидуса и солидуса в системах с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами

Громадный экспериментальный материал, накопленный школой Н.С. Курнакова, позволил ему высказать положение, согласно которому форма (радиус кривизны) и положение максимума кривых плавкости тесно связаны со степенью диссоциации химического соедине-

ния на образующие его компоненты [128]. Совершенно недиссоциирующему при плавлении соединению отвечают острые (сингулярные) максимумы кривых ликвидуса и солидуса (радиусы кривизны кривых в этой точке равны нулю) (см. рис. 30, *а, б*). Если соединение диссоциирует лишь в жидкой фазе, кривая ликвидуса приобретает плавный, а кривая солидуса сохраняет острый максимум (рис. 30, *в, г*). Если диссоциация проходит в той и другой фазах, оба максимума плавные (рис. 30, *д*). С увеличением степени диссоциации соединения в одной из фаз возрастает радиус кривизны соответствующей кривой.

Впоследствии аналогичные типы систем были выделены В. Шоттки [63] на основе рассмотрения различной степени упорядочения (ассоциации) и разупорядочения (диссоциации) соединений.

На этом основании Ф. Крегер [47] предлагает аппроксимировать кривые ликвидуса и солидуса соединений, диссоциированных в различной степени, гиперболой при частичной диссоциации и параболой при полной.

Возникает вопрос, вытекает ли форма максимума на кривых ликвидуса и солидуса из общих термодинамических положений или для этого необходимо привлечь дополнительные данные.

Гиббс показал [1], что пологий максимум кривых температура – состав явствует из общих термодинамических положений, в то время как существование строго максимума не доказано термодинамически и базируется на тех же экспериментальных результатах, что и теория предельно разбавленных растворов.

Несмотря на это вопрос о возможности термодинамического обоснования существования сингулярного максимума продолжал время от времени обсуждаться в литературе.

Так, в 1889 – 1892 гг. между А.Ле Шателье и Г. Розебомом состоялась дискуссия о форме максимума на диаграмме плавкости системы хлорид кальция – вода. В итоге авторы сошлись на том, что точность эксперимента недостаточна для решения вопроса. Кроме того, А.Ле Шателье правильно указал, что общие термодинамические положения не могут дать однозначного ответа на этот вопрос.

Вид диаграммы состояния с образованием соединения типа A_mB_n может быть получен с помощью геометрического метода на основе рассмотрения кривых концентрационной зависимости энергии Гиббса. При этом, как подробно обсуждалось ранее (см. гл. III), априори следует допустить наличие или полное отсутствие диссоциации соединения в растворе, в зависимости от чего вид кривой зависимости энергии Гиббса от состава будет тем или другим (см. рис. 12 и 28). Поэтому такой подход также не дает строгого термодинамического решения вопроса о форме кривой максимума соединений.

Таким образом, существование сингулярного максимума не вытекает из общих термодинамических положений, но и не отрицается ими. В качестве предельного случая допускается существование совершенно недиссоциированного соединения (степень диссоциации равна нулю).

Н.С. Курнаков, принимая как предельный случай существование совершенно недиссоциирующего соединения, сформулировал положение о взаимосвязи между радиусом кривизны ликвидуса и степенью диссоциации соединения. Однако в работе [367] на основе расчетов кривых ликвидуса для идеального ассоциированного раствора сделано заключение, что сингулярность нельзя связывать с отсутствием диссоциации соединения в расплаве, поскольку причиной сингулярности может быть большая полимеризация соединения AB по сравнению с чистыми компонентами.

На наш взгляд, этот вывод нельзя рассматривать как строгое термодинамическое обоснование причин сингулярности ввиду использования модельного подхода. Кроме того, степень полимеризации может стремиться к бесконечности только при отсутствии диссоциации (см. [4]). Поэтому результат [367] нельзя считать противоречащим упомянутому выше принципу Н.С. Курнакова о связи кривизны ликвидуса со степенью диссоциации соединения в точке плавления.

И. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм [31], полемизируя с М. Планком [3], писали: "О составе определенных фаз термодинамика может сказать столь же мало, как мало она может ответить на вопрос, какие химические вещества существуют и в каких фазах они могут существовать".

Анализ двойных диаграмм состояния с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями показывает, что в ряде случаев максимум кривой плавкости отклоняется от стехиометрического состава. Соединения с заметным отклонением от стехиометрии были названы Н.С. Курнаковым бертоллидами, в противоположность дальтонидам, у которых такого сдвига не наблюдается. При этом было отмечено, что бертоллиды представляют собой промежуточные фазы переменного состава на основе диссоциированного химического соединения [128].

В ряде работ, которые рассмотрены нами в обзоре [368], отмечена связь формы и положения максимума на диаграмме плавкости со степенью диссоциации соединения. Однако аналитическая зависимость в явном виде между величинами отклонения от стехиометрии и степени (либо константы) диссоциации в указанных работах не выведена. Позднее с учетом данных о непрерывном переходе от дальтонида к бертоллиду было показано, что принципиального различия между ними нет и имеющиеся различия в характере диаграмм плавкости являются следствием особенностей межфазового (гетерогенного) и внутрифазового (химического) равновесия [369, 370].

Большой шаг вперед в количественном решении данной задачи представляют работы А.Б. Млодзеевского [127] и О.А. Есина [369, 371].

Исходя из условий фазового равновесия для двухкомпонентной двухфазной системы и опираясь на теорию идеальных ассоциированных растворов, А.Б. Млодзеевский получил количественную связь между сдвигом максимума и константой диссоциации соединения AB. Обобщение

формулы Млодзеевского на случай реальных систем дает следующее соотношение [369]:

$$\sqrt{\frac{K'^S}{K'^L}} \cdot \frac{\sqrt{K'^L + 4\delta^2} + 2\delta\sqrt{K'^L + 1}}{\sqrt{K'^S + 4\delta^2} + 2\delta\sqrt{K'^S + 1}} = \sqrt{\frac{K'_A}{K'_B}}, \qquad \text{(VIII. 1)}$$

где

$$K_A\,\gamma_A^L/\gamma_A^S = K'_A, \quad K_B\,\gamma_B^L/\gamma_B^S = K'_B, \qquad \text{(VIII. 2)}$$

δ — отклонение максимума на кривой плавкости от стехиометрического состава, K'_i — кажущийся коэффициент распределения i-того компонента.

$$K\,\gamma_{AB}/\gamma_{A_1}\,\gamma_{B_1} = K'. \qquad \text{(VIII. 3)}$$

Из этого уравнения в предположении, что изменения коэффициентов активности малы по сравнению с K'^S, K'^L, K'_A и K'_B, непосредственно следует, что δ только тогда отлична от нуля, когда соединение диссоциирует в обеих фазах ($K'^S > 0$ и $K'^L > 0$) или кажущиеся коэффициенты распределения компонентов между фазами не равны (в частности $K'_A \neq K'_B$). Но эти особенности как раз и характерны для бертоллидов и промежуточных между ними и дальтонидами соединений.

Наоборот, если, например, $K'_A = K'_B$ и правая часть уравнения (VIII. 1) равна единице, то левая часть может стать равной ей при любых значениях констант диссоциации (в частности, K'^S и K'^L) только тогда, когда $\delta = 0$, так как K'^L всегда больше K'^S. Другими словами, равенства кажущихся коэффициентов распределения компонентов вполне достаточно, чтобы при любых степенях диссоциации соединения в обеих фазах сдвиг максимума отсутствовал.

Наконец, если хотя бы одна из констант диссоциации равна нулю, например, в твердой фазе, то при любых коэффициентах распределения, для того, чтобы не вступить в противоречие с уравнением (VIII. 1), нужно положить $\delta = 0$. Следовательно, чтобы максимум не сдвигался, достаточно того, чтобы соединение совершенно не диссоциировало хотя бы в твердой фазе. Для идеального ассоциированного раствора взаимосвязь величины сдвига максимума с константой диссоциации соединения AB получена О.А. Есиным в более простом виде:

$$\delta = x_B - 1/2 = \frac{x^L_{A_1}(K_A - K_B)}{2[2(1 - K_A) + x^L_{A_1}(K_A - K_B)]}. \qquad \text{(VIII. 4)}$$

Из анализа этого соотношения следует, что состав максимум будет совпадать с формулой химического соединения AB тогда, когда либо оно не диссоциировано в твердой фазе, либо коэффициенты распределения между фазами одинаковы. Выполнение одного из этих условий обеспечивает отсутствие сдвига.

Сдвиг будет наблюдаться при одновременном соблюдении двух условий: диссоциации соединения в обеих фазах и неравенстве коэффи-

циентов распределения. Абсолютное значение сдвига тем больше, чем сильнее диссоциации соединений в жидкой, а следовательно, и в твердой фазе, и чем больше разность коэффициентов распределения компонентов между фазами $(K_A - K_B)$. Максимум, как следует из уравнения (VIII. 4), сдвигается (от 0,5) в сторону компонента, коэффициент распределения которого больше. Эти выводы легко обобщить на случай образования любого соединения сложного состава [369].

Возможность отклонения максимума кривой плавкости от стехиометрического состава была рассмотрена в работах Цернике, а также Ходкинсона (см. [117]).

2. Термодинамическое обоснование возможности оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений

Попытки установить строгую аналитическую зависимость степени диссоциации от кривизны ликвидуса в точке плавления соединения предпринимались в ряде исследований*.

Так, по инициативе Н.С. Курнакова Н.В. Липин попытался математически описать кривую плавкости диссоциирующих соединений. Пользуясь криволинейной системой координат, он рассмотрел отклонение кривой ликвидуса в результате диссоциации соединения от двух логарифмик Шредера, на которые эта кривая распадается при отсутствии диссоциации. Полученное Липиным соотношение связывает степень диссоциации с характером кривой плавкости в неявном виде, в связи с чем для практических расчетов это уравнение оказалось непригодным. Упомянутая задача в явном виде впервые была решена Н.И. Степановым, который получил уравнение кривой плавкости бинарного соединения, диссоциированного в жидкой фазе, исходя из анализа поверхности выделения двойного соединения в тройной системе.

Однако расчет константы диссоциации химического соединения по уравнению Степанова требует знания двух гипотетических величин: теплоты и температуры плавления соединения при отсутствии диссоциации, которые нельзя определить экспериментально. Это уравнение, по-видимому, можно использовать, если диссоциация соединения мала.

И. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм [31] исследовали зависимость наклона касательных к кривым фазовых равновесий от степени диссоциации. Полученное ими соотношение в предельном случае полного отсутствия диссоциации приводит к уравнению, описывающему понижение температуры замерзания разбавленного раствора от состава, которое по виду отличается от аналогичного соотношения, вытекающего из теории бесконечно разбавленных растворов, что, по-видимому, связано с рядом допущений, сделанных при его выводе. Вследствие этого данное уравнение лишь приближенное и его практическое применение затруднено.

В. Шоттки изучал формы кривых ликвидуса и солидуса и их взаимную связь также в предположении малой степени диссоциации соеди-

---

* Полный библиографический список работ приведен в [17, 368].

нения на основе понятий, характеризующих упорядочение и разупорядочение атомов в сплаве. Однако степень или константа диссоциации соединения не входят в явном виде в его уравнение, а сделанные математические упрощения не позволяют точно отнести разбираемый случай к какому-либо из обычных классов растворов (предельно разбавленных, идеальных и т.д.). Только для предельно разбавленного жидкого раствора компонентов в химическом соединении, диссоциация которого в расплаве весьма мала и полностью отсутствует в твердой фазе, автор [63] предложил весьма простое уравнение, которое хорошо передает непрерывность изменения формы максимума кривой ликвидуса с ростом степени диссоциации.

О.А. Есин [369] исследовал зависимость наклона касательных к кривым фазовых равновесий от степени диссоциации, используя модель идеального ассоциированного раствора.

Пусть компоненты A и B в двухкомпонентной двухфазной системе способны образовать одно и то же химическое соединение AB в обеих фазах в соответствии со схемой:

$$\begin{array}{ccc} A^S_{\text{нас}} + B^S_{\text{нас}} & \rightleftharpoons & AB^S \\ \downarrow\uparrow \qquad\quad \downarrow\uparrow & & \\ A^L_{\text{нас}} + B^L_{\text{нас}} & \rightleftharpoons & AB^L. \end{array} \qquad \text{(VIII. 5)}$$

В соответствии с выводом О.А. Есина [369], ограничимся рассмотрением одной половины диаграммы состояния, где x^L_B и x^S_B меньше или равны 0,5. Из элементарных соображений следует, что

$$x_{A_1} = \frac{1 - (2 - \alpha)x_B}{1 - (1 - \alpha)x_B}; \quad x_{B_1} = \frac{\alpha\, x_B}{1 - (1 - \alpha)x_B};$$

$$x_{AB} = \frac{(1 - \alpha)x_B}{1 - (1 - \alpha)x_B}. \qquad \text{(VIII. 6)}$$

Отсюда величина, обратная константе диссоциации соединения AB, примет вид:

$$\frac{1}{K^L} = \frac{x^L_{AB}}{x^L_{A_1}\, x^L_{B_1}} = \frac{1 - \alpha^L}{\alpha^L} \cdot \frac{1 - (1 - \alpha^L)x^L_B}{1 - (2 - \alpha^L)x^L_B}. \qquad \text{(VIII. 7)}$$

Используя уравнения (VIII. 6) и (VIII. 7), для идеального ассоциированного раствора находим

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B}\right)^L_{p,\,T} = \frac{RT}{\alpha^L\, x^L_B} \left\{ \frac{\alpha^L}{1 - (1 - \alpha^L)x^L_B} + \frac{x^L_B(1 - x^L_B)}{1 - (1 - \alpha^L)x^L_B} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{(1 - 2\,\alpha^L)[(K^L)^{-1} + 1] + (\alpha^L)^2[(K^L)^{-1} + 1]^2}{[(K^L)^{-1} + 1]\left\{1 + (\alpha^L)^2[(K^L)^{-1} + 1] - 2\,\alpha^L\right\}} \right\}. \qquad \text{(VIII. 8)}$$

Из этого соотношения следует, что для $\alpha > 0$ величина $(\partial\, \mu_B/\partial\, x_B)^L_{p,\,T}$ конечна, а для $\alpha = 0$ бесконечно велика.

Уравнения (VIII. 7) и (VIII. 8) в сочетании с производными для кривых солидуса:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)^S_p = -\frac{(x^L_B - x^S_B)(\partial \mu_B/\partial x_B)^S_{p,\,T}\;T}{(1 - x^S_B)\,\bar{q}^{(S\to L)}} \qquad \text{(VIII. 9)}$$

и ликвидуса:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)^L_p = -\frac{(x^S_B - x^L_B)(\partial \mu_B/\partial x_B)^L_{p,\,T}\;T}{(1 - x^L_B)\,\bar{q}^{(L\to S)}} \qquad \text{(VIII. 10)}$$

дают все необходимое для анализа формы максимумов в зависимости от степени диссоциации химического соединения, если пренебречь изменением $\bar{q}^{(\alpha\to\beta)}$ с составом в рассматриваемой области. В частности, отсюда легко получить все основные типы максимумов, указанные Н.С. Курнаковым для химических соединений.

Рассмотренный метод, основанный на исследовании наклона касательных к кривым плавкости в точках максимума, не позволяет проследить непрерывность перехода пологого максимума в острый с падением степени диссоциации. Действительно, наклон касательной в точке максимума для любых $\alpha > 0$ всегда равен нулю, кроме единственного случая, когда $\alpha = 0$. Исследование наклона касательных в точках, близких к максимуму, удобно лишь для предельно разбавленных растворов при упрощающем допущении незначительной диссоциации соединения, а анализ с использованием модели идеальных ассоциированных растворов, когда степень диссоциации соединения AB изменяется в пределах от 0 до 1 осложнен громоздкостью исходных уравнений.

С помощью геометрического метода А.Б. Млодзеевский вывел уравнение связи между формами кривых энергии Гиббса и кривых плавкости.

Принимая кривые G вблизи максимума за параболы, А.Б. Млодзеевский показал [127], что кривые ликвидуса и солидуса вблизи максимума также будут параболами. В итоге А.Б. Млодзеевский получил уравнение, связывающее радиус кривизны ликвидуса и солидуса с константой диссоциации соединения AB и величиной отклонения максимума от стехиометрии. Радиус кривизны максимума различен для каждого значения α и становится равным нулю только при $\alpha = 0$.

Вывод, сделанный А.Б. Млодзеевским, не лишен математических (термодинамически не конкретизированных) допущений. Это заключается в том, что параболичность кривых $T = f(x_i)$ обосновывается законом бесконечно разбавленных растворов, а полученная форма кривых энергии Гиббса, равно как и применяемое уравнение для G даны в предложении идеальных ассоциированных растворов.

О.А. Есин [369, 371] получил аналогичные уравнения более строгим термодинамическим путем, не прибегая к дополнительным допущениям о формах кривых моновариантного равновесия вблизи максимума, и обобщил их для случая реальных систем, введя коэффициенты активности молекулярных форм, предполагаемых в растворе.

Очевидно, что радиус кривизны в точке максимума кривой плавкос-

ти обратно пропорциаонален второй производной от температуры по составу:

$$\rho_{\max} = [(\partial^2 T/\partial x_B^2)_{p,\,\max}]^{-1}. \qquad \text{(VIII. 11)}$$

Таким образом, вся задача сводится к нахождению этой второй производной.

Условия равновесия твердой и жидкой фаз в двухкомпонентной системе при $p = \text{const}$ в дифференциальной форме можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)_p^S = -\frac{T\,(x_B^L - x_B^S)\,(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^S}{\bar{q}^{S\to L}}, \qquad \text{(VIII. 12)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)_p^L = -\frac{T\,(x_B^S - x_B^L)\,(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^L}{\bar{q}^{L\to S}}. \qquad \text{(VIII. 13)}$$

Деля одно выражение на другое, с учетом выполнения, согласно работе [32], в точке максимума равенства

$$\bar{q}^{S\to L} = -\bar{q}^{L\to S}, \qquad \text{(VIII. 14)}$$

находим

$$\left(\frac{\partial x_B^L}{\partial x_B^S}\right)_p = \frac{(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^S}{(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}^L}. \qquad \text{(VIII. 15)}$$

Рассматривая в уравнениях (VIII. 12) и (VIII. 13) наклоны касательных как функции x_B^S, x_B^L, T, получим в точке максимума для солидуса

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,\max}^S = -\frac{T_{\max}}{\bar{q}^{L\to S}}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{\max}^S\left[\left(\frac{\partial x_B^L}{\partial x_B^S}\right) - 1\right] \qquad \text{(VIII. 16)}$$

и аналогично для кривой ликвидуса

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,\max}^L = -\frac{T_{\max}}{\bar{q}^{L\to S}}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{\max}^L\left[\left(\frac{\partial x_B^S}{\partial x_B^L}\right)_p - 1\right]. \qquad \text{(VIII. 17)}$$

Отсюда, в соответствии с формулами (VIII. 11) и (VIII. 15), радиусы кривизны примут вид:

$$\rho_{\max}^S = -\frac{(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^L\;\bar{q}^{S\to L}}{T_{\max}(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^S\left[(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^S - (\partial^2 g/\partial^2\;x_B)_{\max}^L\right]}, \qquad \text{(VIII. 18)}$$

$$\rho_{\max}^L = -\frac{(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^S\;\bar{q}^{S\to L}}{T_{\max}(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^L\left[(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^L - (\partial^2 g/\partial x_B^2)_{\max}^S\right]}. \qquad \text{(VIII. 19)}$$

Таким образом, как и во всех предыдущих случаях, вся суть задачи сводится к раскрытию выражения $(\partial\,\mu_B/\partial\,x_B)_{p,\,T}$.

Рассматривая бинарный раствор как неидеальную смесь трех сортов частиц A_1, B_1 и AB и допуская в общем случае отклонение максиму-

ма на кривых плавкости от стехиометричесокго состава соединения, можем записать

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{\max} = \frac{4RT}{(1-4\delta^2)}\sqrt{\frac{K'+1}{K'+4\delta}} +$$

$$+ \frac{RT(1-2\delta)(\partial \ln \gamma_{AB,B_1,A_1}/\partial x_B)_{\max}}{\sqrt{1+(1/K')}\sqrt{1+(4\delta^2/K')}[K'+\sqrt{K'+1}\sqrt{K'+4\delta^2+2\delta}]} +$$

$$+ \frac{2RT}{1-2\delta}\left(\frac{\partial \ln \gamma_{B_1}}{\partial x_B}\right)_{\max}, \qquad \text{(VIII. 20)}$$

где

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{AB,A_1,B_1}}{\partial x_B}\right)_{\max} = \left\{\frac{\partial \ln[\gamma_{AB}/(\gamma_{A_1}\gamma_{B_1})]}{\partial x_B}\right\}_{\max}.$$

В частном случае идеального ассоциированного раствора уравнение (VIII. 20) примет вид:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)^S_{\max} = \frac{4RT}{1-4\delta^2}\sqrt{\frac{K^S+1}{K^S+4\delta^2}} = \frac{4RT}{1-4\delta^2}\frac{1}{\kappa^S}, \qquad \text{(VIII. 21)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)^L_{\max} = \frac{4RT}{1-4\delta^2}\sqrt{\frac{K^L+1}{K^L+4\delta^2}} = \frac{4RT}{1-4\delta^2}\frac{1}{\kappa^L}, \qquad \text{(VIII. 22)}$$

где $\kappa \equiv \sqrt{(K+4\delta^2)/(K+1)}$.

Радиус кривизны максимума, например, ликвидуса на основании формул (VIII. 19), а также (VIII. 21) и (VIII. 22), можно найти из выражения

$$\rho^L_{\max} = -\frac{(1-4\delta^2)\kappa^L}{4RT^2_{\max}}\frac{\kappa^L}{\kappa^L-\kappa^S}\bar{q}^{S\to L}. \qquad \text{(VIII. 23)}$$

Если же соединение AB совершенно не диссоциировано в твердой фазе ($K^S = 0$), то при учете в точке максимума равенства (VIII. 14) и соотношения вида

$$\bar{q}^{S\to L} = (m+n)^{-1}\Delta H^{\circ}_{m,AB} \qquad \text{(VIII. 24)}$$

нетрудно убедиться, что

$$\rho^L_{\max} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{m,AB}}{8RT^{\circ 2}_{m,AB}}\sqrt{\frac{K^L}{K^L+1}} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{m,AB}}{8RT^{\circ 2}_{m,AB}}\alpha_0^L, \qquad \text{(VIII. 25)}$$

так как в этом случае, как было показано, $\delta = 0$.

В итоге полученное О.А. Есиными уравнение (VIII. 25) отличается от формулы А.Б. Млодзеевского только множителем 1/2. Данное различие связано с тем, что в выражение А.Б. Млодзеевского входит дифференциальная мольная теплота образования фазы, равная по величине половине теплоты плавления соединения AB.

Уравнения (VIII. 23) и (VIII. 25) позволяют не только вывести все возможные сочетания острого и пологого максимумов, но и показать

непрерывное изменение кривизны максимума со степенью диссоциации для идеальных ассоциированных растворов. Из уравнения (VIII. 25) непосредственно видно, что чем больше константа диссоциации K^L, тем больше радиус кривизны максимума, тем он более пологий. При полном отсутствии диссоциации ($K^L = 0$) радиус кривизны равен нулю и максимум острый.

То же вытекает и из более сложного уравнения (VIII. 23). Чтобы представить зависимость ρ от K в явном виде необходимо знать взаимосвязь δ с K. Для этого воспользуемся выражением (VIII. 4).

Для идеального ассоциированного раствора энтальпию одного грамм-моля какой-либо из фаз можно найти из соотношения

$$h = (x_B - u)\, h^{\circ}_B + (1 - x_B - u)\, h^{\circ}_A + u\, h^{\circ}_{AB}, \qquad \text{(VIII. 26)}$$

где h°_B, h°_A, h°_{AB} – энтальпии компонентов A, B и соединения AB при заданных p и T и данном агрегатном состоянии.

Из выражения для константы диссоциации соединения и формулы (VIII. 26) нетрудно убедиться, что

$$\bar{q}^{S \to L} = (1/2)\, \Delta H^{\circ}_{m,\,AB} + \delta\, (\Delta H^{\circ}_{m,\,A} - \Delta H^{\circ}_{m,\,B}) - (1/2)\, \Delta H^{\circ\, S}\, \kappa^S + (1/2)\, \Delta H^{\circ\, L}\, \kappa^L, \qquad \text{(VIII. 27)}$$

где ΔH° – мольная теплота диссоциации соединения AB при заданных p и T в идеальном ассоциированном растворе.

Из совокупности уравнений (VIII. 23) и (VIII. 27) можно судить о зависимости ρ от K [371]. Проанализируем эти уравнения.

Так как по условию рассмотрения ρ принято отрицательным и величина $\bar{q}^{S \to L} > 0$, из уравнения (VIII. 23) следует, что $K^L > K^S$. Иначе говоря, в точке максимума диссоциация в жидкой фазе больше, чем в твердой. Так как значения обеих констант меняются в одном и том же направлении (от 0 до ∞), это означает, что K^L растет быстрее, чем K^S. Из неравенства $K^L > K^S$ следует также, что коэффициенты распределения K_A и K_B будут правильными дробями, равными в предельном случае нулю или единице. Можно показать, что абсолютная величина δ монотонно растет с $x^L_{A_1}$ и K от нуля до значений

$$|\delta| = \frac{1}{2}\, \frac{1}{1 + 2\,(1 - K_A)\,/\,(K_A - K_B)}.$$

Отсюда следует, что с ростом K^L величины $\sqrt{(K^L + 4\,\delta^2)\,/\,(K^L + 1)}$ и $\sqrt{(K^S + 4\,\delta^2)\,/\,(K^S + 1)}$ возрастают от нуля до единицы, причем первая быстрее, чем вторая. Таким образом, второй множитель в уравнении (VIII. 23) непрерывно увеличивается вместе с K^L.

Ввиду того, что величина $(1 - 4\,\delta^2)$ уменьшается медленнее (от 1 до 0), чем растет значение κ^L (от 0 до 1), первый множитель в уравнении (VIII. 23) также увеличивается вместе с K^L. Что касается третьего множителя, то его зависимость от κ^L, согласно формуле (VIII. 27), примет вид

$$\frac{\mathrm{d}\,\bar{q}^{S\to L}}{\mathrm{d}\,\kappa^{L}} = \frac{1}{2}\,\Delta H^{\circ\,L} + (\Delta H^{\circ}_{m,\,A} - \Delta H^{\circ}_{m,\,B})\,\frac{\mathrm{d}\,\delta}{\mathrm{d}\,\kappa^{L}} -$$

$$- \frac{1}{2}\,\Delta H^{\circ\,S}\,\frac{\mathrm{d}\,\kappa^{S}}{\mathrm{d}\,\kappa^{L}}. \qquad \text{(VIII. 28)}$$

В этом выражении теплота диссоциации всегда положительна, в то время как разность теплот плавления компонентов может иметь любой знак. Поскольку, однако, производная от δ меньше 1/2, а от κ^S меньше единицы и обе они достаточно малы, то знак всего выражения (VIII. 28) определяется знаком теплоты диссоциации соединения $AB\ \Delta H^{\circ\,L}$ т.е. положительный. Следовательно, абсолютное значение $\bar{q}^{S\to L}$ также увеличивается с ростом K^L.

В самом неблагоприятном случае, когда соединение практически целиком диссоциировано в обеих фазах и максимум почти лежит на ординате первого компонента, коэффициенты распределения сближаются, $\mathrm{d}\,\delta/\mathrm{d}\,\kappa^L \to 0$, а производная от κ^S стремится к 1. Тогда приращение $(\mathrm{d}\,\bar{q}^{S\to L}/\mathrm{d}\,\kappa^L)$ весьма незначительно превышает величину $1/2(\Delta H^{\circ}_{m,\,A} + \Delta H^{\circ}_{m,\,B} - \Delta H^{\circ}_{m,\,AB})$. Так как при этих условиях теплота плавления соединения AB мало отличается от суммы теплот плавления компонентов, знак выражения (VIII. 28) остается по-прежнему положительным. Следовательно, все три множителя выражения (VIII. 23), а значит и $|\rho|$, монотонно возрастают с увеличением K^L При $K^L = 0$, $\rho^L_{\max} = 0$ и максимум острый. Таким образом, в работах О.А. Есина [369, 371] положение, выдвинутое Н.С. Курнаковым, получает термодинамическое обоснование по крайней мере для идеальных ассоциированных растворов.

Что касается уравнения О.А. Есина (VIII. 20), применимого к реальным растворам любой концентрации, то его анализ, позволяющий показать непрерывность перехода пологого максимума в острый с изменением степени диссоциации, требует допущений, надежность которых лежит, однако, за пределами чисто термодинамического исследования.

Значение ρ зависит не только от K, но и от других величин, характеризующих природу веществ A, B и AB. "Пока не будет доказано, – пишет О.А. Есин, – что изменение этих величин при переходе от одного соединения к другому влияет на величину ρ так же, как и изменение K, нельзя безоговорочно сравнивать степень диссоциации различных соединений, пользуясь лишь кривизной максимума" [371].

В самом деле, даже в простейшем случае соединений, диссоциированных лишь в жидкой фазе, на основании формулы (VIII. 25) видно, что абсолютное значение радиуса кривизны максимума может быть различным при одной и той же константе диссоциации (K^L) в зависимости от величины $\Delta H^{\circ}_{m,\,AB}$. Анализ уравнения (VIII. 20), применимого для реальных растворов любой концентрации, показывает, что отдельные предельные закономерности, справедливые для идеальных ассоциированных растворов, могут быть получены для реальных раст-

воров в предположении, что выражения $(\partial \ln \gamma_{AB,A_1,B_1}/\partial x_B)_{max}$ и $(\partial \ln \gamma_{B_1}/\partial x_B)_{max}$ конечны.

Эти предположения, необходимые для перехода к острому максимуму, вполне оправданы и вытекают из термодинамического определения коэффициентов активности, а именно из того, что при переходе к предельно разбавленным растворам частиц A_1 и B_1 в соединении AB эти коэффициенты стремятся к единице.

Но для того чтобы вывести все основные виды диаграмм состояния двухкомпонентных двухфазных систем, образующих химическое соединение, и, в частности, показать непрерывность перехода пологого максимума в острый с ростом диссоциации, нужно допустить, что члены уравнения (VIII. 20), содержащие коэффициенты активности, меньше по абсолютной величине и медленнее меняются с изменением степени диссоциации, чем первое слагаемое. Обсуждение надежности этих допущений может быть проведено лишь на основе эксперимента или молекулярно-кинетической теории. Результаты, полученные в работах О.А. Есина, вносят все же ограниченный характер. Во-первых, все рассмотрение, сделанное им, относится лишь к простейшим соединениям AB при условии их диссоциации на компоненты. Конечно, это резко сужает круг объектов, которые можно было бы проанализировать. Во-вторых, О.А. Есин исключает из рассмотрения наиболее распространенный случай многоступенчатой диссоциации, приводящей к присутствию в расплаве A_mB_n ассоциатов различного химического состава. Наконец, в-третьих, метод О.А. Есина дает возможность рассматривать поведение соединения только в точке его плавления и не позволяет выявить зависимость термической устойчивости соединения от температуры и от состава (вдоль кривой ликвидуса). Все перечисленные вопросы нашли решение в наших работах, на рассмотрении которых мы остановимся ниже.

В работах [372–374] метод оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений, основанный на анализе кривизны ликвидуса, был обощен авторами на случай, когда в системе образуется сложное соединение A_mB_n.

Рассмотрим диаграмму состояния $A - B$ с конгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n с узкой областью гомогенности и практически недиссоциирующим в твердой фазе. Допустим, что в системе имеются лишь следующие равновесия:

$$A_mB_n^S \rightleftharpoons A_mB_n^L \rightleftharpoons m(A)^L_{\text{нас}} + n(B)^L_{\text{нас}}. \qquad \text{(VIII. 29)}$$

Как было показано в работе [369] на основе теории идеального ассоциированного раствора, при $\alpha_O^S = 0$ величина производной $(\partial^2 g/\partial x_B^2)^S_{max}$ бесконечно велика. Учитывая это, на основании формул (VIII. 29), (VIII, 24), легко убедиться, что при отсутствии диссоциации в твердой фазе радиус кривизны ликвидуса можно найти из соотношения

$$\rho^{L}_{\max} = - \frac{\Delta H^{\circ}_{m,A_mB_n}}{(m+n)T^{\circ}_{m,A_mB_n}} \frac{1}{(\partial^2 g/\partial x_B^2)^{L}_{p,T}}. \qquad \text{(VIII. 30)}$$

Для рассматриваемого случая

$$\mu_B = \mu^{\circ}_B + RT \ln \left\{ (x_B - nu)/[1 - u(m+n-1)] \right\}. \qquad \text{(VIII. 31)}$$

Отсюда, принимая во внимание связь второй производной энергии Гиббса по концентрации с величиной $(\partial \mu_B/\partial x_B)_{p,T}$, видим, что

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,T} = \frac{1-u(m+n-1)-(du/dx_B)[1-x_B(m+n-1)]}{(x_B-nu)[1-u(m+n-1)](1-x_B)} RT. \qquad \text{(VIII.32)}$$

Для идеального ассоциированного раствора в точке, отвечающей стехиометрическому составу, число молей непродиссоциировавших молекул A_mB_n, приходящихся на один брутто-моль фазы, максимально, т.е. справедливо условие

$$(\partial u/\partial x_B)_{\max} = 0. \qquad \text{(VIII. 33)}$$

Учитывая это, получаем

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{\max} = RT^{\circ}_{m,A_mB_n} \frac{(m+n)^2}{mn[1-(m+n)u]}. \qquad \text{(VIII. 34)}$$

Из выражений (VIII. 30) и (VIII. 34) для точки максимума найдем

$$u^{L}_{\max} = \frac{1}{m+n} + \frac{(m+n)^2}{mn} \frac{\rho^{L}_{\max} RT^{\circ 2}_{m,A_mB_n}}{\Delta h^{\circ}_{m,A_mB_n}}, \qquad \text{(VIII. 35)}$$

где первое слагаемое представляет собой число аналитических молей соединения, приходящихся на один брутто-моль фазы стехиометрического состава, а второе слагаемое — число продиссоциировавших молей соединения A_mB_n.

Отсюда, используя определение α, находим для точки максимума

$$\alpha^{L}_{0} = - \frac{(m+n)^3}{mn} \frac{\rho^{L}_{\max} RT^{\circ 2}_{m,A_mB_n}}{\Delta H^{\circ}_{m,A_mB_n}}. \qquad \text{(VIII. 36)}$$

При $m = n = 1$ выражение (VIII. 36) переходит в уравнение вида (VIII. 25) для бинарного соединения. Рассмотренный нами вывод формулы (VIII. 36) для расчетов параметров диссоциации включает только одноступенчатую схему диссоциации сложного соединения A_mB_n на составляющие атомы A и B. Вполне очевидно, что сложное соединение может диссоциировать в растворе и по многоступенчатой схеме. В каждом случае выбор конкретной схемы диссоциации требует специального обоснования [117, 368].

Оценку степени диссоциации соединения в жидкой фазе квазибинарной системы $AB - A$ или $AB - B$ на основании данных о температурах кристаллизации или давлении насыщенного пара растворителя вблизи состава соединения для идеального ассоциированного раствора можно сделать по формулам Уатта (см. [117])

$$\alpha = -\frac{m_2}{2m_1}\left[\frac{1}{(m_1 + m_2)(\partial \ln p_1/\partial m_2)_{m_1}} + 1\right], \qquad \text{(VIII. 37)}$$

$$\alpha = \frac{m_2}{2m_1}\left[\frac{m_1\theta_k}{(m_1 + m_2)(\partial\ \Delta T/\partial m_2)_{m_1}} - 1\right], \qquad \text{(VIII. 38)}$$

где m_i – аналитическая концентрация i-того вещества, выраженная в моляльностях, p_1 – парциальное давление пара соединения над раствором

$$\theta_k = R(T^{\circ}_{m,1})^2\ \Delta h^{\circ}_{m,1}\ m_1,$$

где ΔT – понижение температуры кристаллизации соединения AB при добавлении к нему компонентов A или B.

В другой форме записи [375]

$$\alpha = \left|\frac{1 - 2x_2}{2x_2}\right|\left[\frac{RT^{\circ\ 2}_{m,AB}}{\Delta h^{\circ}_{m,AB}(T^{\circ}_{m,AB})x_2\ (1 - x_2)\left|\partial T/\partial x_2\right|_p} - 1\right]. \qquad \text{(VIII. 39)}$$

Степень диссоциации соединения AB непосредственно в точке плавления, определяется, из данных по фазовому равновесию или давлению насыщенного пара соединения AB при помощи выражений вида:

$$\alpha_0 = -\frac{1}{2m_1^2(\partial^2 \ln p_1/\partial\ m_2^2)^{\circ}_{m_1}}, \qquad \text{(VIII. 40)}$$

$$\alpha_0 = \frac{\theta_k}{2m_1(\partial^2\ \Delta T/\partial m_2^2)^{\circ}_{m_1}} = -\frac{\theta_k}{2m_1(\partial^2\ T/\partial m_2^2)^{\circ}_{m_1}}. \qquad \text{(VIII. 41)}$$

После несложных преобразований легко убедиться, что соотношения (VIII. 25) и (VIII. 41) эквиваленты.

На случай, когда соединение S диссоциирует по сложной схеме,

$$\begin{array}{ccccc} \nu_{AB}\,S & \rightleftharpoons & \nu_A\,A & + & \nu_B\,B \\ & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ & & \nu_A\,a & & \nu_B\,b, \end{array} \qquad \text{(VIII. 42)}$$

где a и b – число частиц, которые, в свою очередь, образуются из молекул A и B соответственно, соотношения (VIII. 40) и (VIII. 41) можно привести к следующему виду:

$$\alpha_0 = -a\,b\,\nu_{AB}\,\nu_B/\left[\nu_A\,(a\,\nu_A + b\,\nu_B)m_1^2\left(\frac{\partial^2 \ln p_1}{\partial m_2^2}\right)^{\circ}_{m_1}\right], \qquad \text{(VIII. 43)}$$

$$\alpha_0 = -\theta_k\,a\,b\,\nu_{AB}\,\nu_B/\left[\nu_A\,(a\,\nu_A + b\,\nu_B)\,m_1(\partial^2 T/\partial\ m_2^2)^{\circ}_{m_1}\right]. \qquad \text{(VIII. 44)}$$

Приведенные формулы для оценки степени диссоциации соединений пригодны для идеального ассоциированного раствора. Попытка учесть неидеальное поведение смеси частиц типа $A_1 + B_1 + AB$ путем оценки коэффициентов активности молекулярных форм, входящих в расчетные формулы по модели регулярных растворов показала [376], что величина ошибки, возникающей из-за пренебрежения отклонениями от неидеального поведения смеси, практически близка к нулю, если $\alpha = 0 \div 0{,}01$ и составляет $\sim 4 - 5\ \%$ для $\alpha^L = 0{,}1$.

На основании этого результата можно заключить, что такой учет нецелесообразен только в случае, если соединение достаточно сильно диссоциировано.

3. Экспериментальное исследование радиуса кривизны ликвидуса и оценка на его основе степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений в точке их плавления

Термографическое исследование кривых моновариантного равновесия вблизи стехиометрического состава конгруэнтно плавящихся соединений

Нами были поставлены систематические экспериментальные исследования по оценке радиуса кривизны в точке максимума для большого набора полупроводниковых соединений различных структурных групп. Для этого методом ДТА были тщательно исследованы диаграммы состояния соответствующих систем вблизи составов конгруэнтно плавящихся соединений в интервале концентрации примерно 20 % (ат.).

Сплавы синтезировали в откачанных ~ до 10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах, далее применяемых для термического анализа. Использовали материалы полупроводниковой чистоты. Подробности о методиках синтеза изученных полупроводниковых соединений и сплавов на их основе можно найти в работах [17, 377–382]. ДТА сплавов проводили на установке, конструкция которой детально описана в работе [377]. Для каждого сплава снимали от трех до пяти кривых охлаждения и брали среднее значение температуры ликвидуса. Воспроизводимость результатов измерений была не хуже ± 1 К.

Среди представителей класса соединений $A^{I}_{2}B^{VI}$ были изучены халькогениды меди Cu_2S, Cu_2Se и Cu_2Te [380]. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что максимумы на кривых ликвидуса, отвечающих первичной кристаллизации соединений Cu_2S, Cu_2Se и Cu_2Te, носят сильно выраженный характер, что, согласно Н.С. Курнакову [128], качественно свидительствует об определенной термической устойчивости этих соединений при переходе из твердого состояния в жидкое. Кроме того, можно заметить, что в системах Cu – Se и Cu – Te максимумы на кривых ликвидуса обнаруживают незначительные отклонения от стехиометрического состава в сторону компонента B^{VI}, причем при переходе от Se и Te эта тенденция несколько усиливается.

Экспериментальные результаты в системе Cu – S, полученные нами, в сопоставлении с данными работы [383], показывают хорошее согласие слева от ординаты соединения Cu_2S, однако правая ветвь ликвидуса, отвечающая первичной кристаллизации сульфида меди, построенная нами, показывает более крутой ход, чем в работе [383].

Численные значения температур ликвидуса в системах Cu – B^{VI} вблизи составов конгруэнтно плавящихся халькогенидов меди типа Cu_2S, Cu_2Se и Cu_2Te сведены в табл. 5.

Результаты дифференциального термического анализа, выполненного в системах Mg – Si, Mg – Ge и Mg Sn в интервале концентрации

Таблица 5. Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Cu – B^{VI} вблизи стехиометрических составов халькогенидов меди Cu_2B^{VI} (B^{VI} – S, Se, Te)

Cu – S		Cu – Se		Cu – Te	
S, ат. доля	T, К	Se, ат. доля	T, К	Te, ат. доля	T, К
0,3290	1379	0,3250	1392	0,3130	1343
0,3300	1386	0,3265	1397	0,3150	1350
0,3310	1391	0,3280	1405	0,3170	1356
0,3313	1393	0,3290	1409	0,3200	1363
0,3323	1397	0,3300	1411	0,3230	1370
0,3330	1399	0,3310	1413	0,3250	1374
0,3333	1402	0,3320	1414	0,3270	1378
0,3340	1401	0,3325	1417	0,3290	1381
0,3343	1400	0,3333	1419	0,3300	1383
0,3350	1399	0,3340	1421	0,3310	1383
0,3353	1398	0,3350	1420	0,3320	1386
0,3360	1397	0,3355	1419	0,3333	1387
0,3363	1394	0,3360	1416	0,3350	1388
0,3370	1394	0,3370	1415	0,3370	1389
0,3373	1392	0,3390	1414	0,3390	1389
0,3380	1389	0,3410	1408	0,3400	1387
0,3390	1382	0,3450	1387	0,3430	1384
0,3393	1386	0,3500	1353	0,3470	1375
0,3400	1383	0,3550	1328	0,3500	1368
0,3410	1380			0,3550	1348
0,3420	1375			0,3600	1330
0,3430	1366				
0,3500	1342				
0,3700	1233				

20 – 50 % (ат.) B^{IV} [377, 379], хорошо согласуются с экспериментальными данными [384, 385]. У сплавов с содержанием олова от 30,5 до 38 % (ат.) на термограммах, кроме эффектов, соответствующих первичной кристаллизации Mg_2Sn наблюдали тепловые эффекты при 718 К и в интервале 933 – 973 К. Первый из этих эффектов можно связать с полиморфным превращением у станнида магния, природа которого пока не установлена. Природа второго эффекта не ясна, однако воспроизводимость указанных эффектов на кривых нагревания и охлаждения указывает на то, что в данном температурно-концентрационном интервале протекают фазовые реакции, для выяснения характера которых требуются дополнительные исследования. Результаты дифференциального термического анализа диаграмм состояний систем Mg – Si, Mg – Ge и Mg – Sn в интервале концентрации 20 – 50 % (ат.) B представлены в табл. 6.

Класс соединений $A^{II}B^{V}$ был изучен на основе конгруэнтно плавящихся антимонидов цинка и кадмия типа Zn_3Sb_2 и CdSb [386]. Полученные экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Cd – Sb и Zn – Sb вблизи стехиометрических составов конгруэнт-

Таблица 6. **Экспериментальные значения температур ликвидуса для систем Mg – Si, Mg – Ge и Mg – Sn в интервале концентрации 0,2 – 0,5 ат. долей второго компонента B^{IV}**

Mg – Si		Mg – Ge		Mg – Sn	
Si, ат. доля	T, K	Ge, ат. доля	T, K	Sn, ат. доля	T, K
0,20	1295	0,20	1297	0,200	941
0,23	1319	0,25	1358	0,250	1012
0,25	1332	0,30	1385	0,300	1041
0,27	1345	0,31	1386	0,305	1042
0,28	1351	0,32	1387	0,310	1043
0,29	1355	0,33	1388	0,315	1043,5
0,30	1359	0,34	1387	0,320	1044
0,32	1365	0,35	1385	0,325	1045
0,33	1367	0,36	1382	0,333	1045,5
0,34	1366	0,37	1378	0,340	1044,5
0,35	1365	0,38	1371	0,345	1044
0,36	1361	0,40	1354	0,350	1042
0,37	1359	0,45	1304	0,355	1041
0,38	1355	0,50	1215	0,360	1040
0,39	1352			0,365	1037
0,40	1348			0,370	1034
0,42	1337			0,375	1032
0,45	1313			0,400	1010
0,50	1263			0,500	924

Таблица 7. **Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Cd – Sb и Zn – Sb вблизи стехиометрических составов антимонидов CdSb и Zn_3Sb_2**

Cd – Sb		Zn – Sb	
Sb, ат. доля	T, K	Sb, ат. доля	T, K
0,40	708	0,285	802
0,42	714	0,300	811
0,43	716	0,310	818
0,45	721	0,320	823
0,47	726	0,330	827
0,48	728	0,350	832
0,50	731	0,370	836
0,51	730	0,380	838
0,53	729	0,385	839
0,54	727	0,390	839,5
0,55	726	0,395	840
0,56	724	0,400	840,5
		0,405	840
		0,410	839,8
		0,415	839
		0,420	838
		0,430	837

но плавящихся соединений показывают вполне удовлетворительные согласия с результатами работ [387, 388]. По итогам исследований соединения CdSb и Zn_3Sb_2 по степени термической устойчивости можно качественно отнести ко второму типу (согласно классификации Н.С. Курнакова), т.е. к заметно диссоциирующим в жидкой и относительно слабо в твердой фазе. Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Cd – Sb и Zn – Sb вблизи составов конгруэнтно плавящихся соединений Cd – Sb и Zn – Sb представлены в табл. 7.

Из представленной группы соединений $A^{III}B^{V}$ были изучены антимониды алюминия, галлия и индия и арсениды галлия и индия [389, 390]. Мы провели термографическое исследование диаграмм состояний Al – Sb, Ga – Sb, In – Sb, In – As, Ga – As в области, прилегающей к составу соответствующих соединений в интервале концентраций 40 – 60 % (ат.) B^{V}, за исключением системы Ga – As, где изучены составы только со стороны галлия. Расплавы Al – Sb сильно взаимодействуют с кварцем, поэтому образцы в системе Al – Sb синтезировали в специальных контейнерах с учетом этого фактора, а также особенностей кинетики процесса взаимодействия алюминия и сурьмы с образованием антимонида алюминия [17]. ДТА сплавов в системе Al – Sb проводили в специально изготовленных керамических ячейках с углублением в дне для термопар и с притертой крышкой. Экспериментальные значения тем-

Таблица 8. Экспериментальные значения температур ликвидуса для систем Al – Sb, Ga – Sb, In – Sb, Ga – As и In – As в интервале концентрации 0,3 – 0,7 ат. доли второго компонента

Sb(As), ат. доля	$T_{лик}$, K для систем				
	Al – Sb	Ga – Sb	In – Sb	Ga – As	In – As
0,4	1313	973	780	1494	1191
0,41	1321	974	782	–	1195
0,42	1324	975	782,5	1501	1199
0,43	1326	–	784	–	1203
0,44	1329	876	785	1506	1205
0,45	1331	978	789	1507	1208
0,46	1332	980	791	–	1210
0,47	1333	983	792	–	1212
0,48	1333,5	984	795	–	1213
0,49	1334	986	798,5	–	1214
0,50	1335	988	799	1513	1215
0,51	1334	987	797	–	–
0,52	1333	986	796	–	–
0,53	1332	983	794	–	1213
0,54	1331	980	793	–	1212
0,55	1327	979	792	–	1209
0,56	1325	976	789	–	1205
0,57	1320	975,5	787	–	1200
0,58	1317	976	786	–	–
0,59	1314	974,5	784	–	1183
0,60	–	974	781	–	–

пературр ликвидуса в системах A^{III} – Sb (A^{III} – Al, Ga, In) и A^{III} – As (A^{III} – Ga, In) сведены в табл. 8. Сопоставление результатов для арсенида галлия, приведенных в этой таблице, с данными работ [391, 392] показывает согласие в пределах 5 К. Результаты для арсенида индия хорошо согласуются с данными работы [393] во всем исследованном диапазоне составов и несколько расходятся с данными работ [392, 394] справа от состава соединения InAs, обнаруживая более крутой ход ликвидуса. Что касается антимонидов алюминия, галлия и индия, то здесь достаточно сглаженный характер кривой ликвидуса в системе Al – Sb, обнаруженный нами, хорошо согласуется с результатами Г.Г. Уразова [395], однако в системах Ga – Sb и In – Sb полученный нами максимум на кривых ликвидуса носит более выраженный характер, чем в работах [396, 397].

В системах Ga – Te и In – Te нами были уточнены [301, 373] экспериментальные кривые ликвидуса, отвечающие первичной кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений $A^{III}Te$ и $A_2^{III}Te_3$.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [398–400]. Экспериментальные значения температур ликвидуса для систем Ga – Te и In – Te вблизи составов конгруэнтно плавящихся моно- и сесквителлуридов галлия и индия приведены в табл. 9.

Таблица 9. ***Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Ga – Te и In – Te вблизи составов конгруэнтно плавящихся теллуридов***

Te, ат. доля	$T_{лик}$, К для систем		Te, ат. доля	$T_{лик}$, К для систем	
	Ga – Te	In – Te		Ga – Te	In – Te
0,400	1068,5	880	0,560	–	923
0,405	1072	–	0,570	1056	928
0,410	1076	893	0,580	1059	933
0,420	1083	904	0,590	1062	940
0,430	1088	911	0,600	1065	940
0,440	1091	921	0,610	1059	937
0,450	1096	929	0,620	1057	931
0,460	1097	937	0,625	1052	–
0,470	1101	947	0,630	1048	922
0,480	1104	955	0,640	1037	915
0,485	1107	–	0,650	1029	903
0,490	1107	962	0,660	1017	891
0,495	1107	–	0,665	1009	–
0,500	1109	969	0,670	1002	883
0,505	1107	–	0,680	980	877
0,510	1107	963	0,690	952	863
0,520	1107	955	0,700	929	853
0,530	1101	945	–	–	–
0,540	1094	936	–	–	–
0,550	1081	927	–	–	–
0,560	1070	–	–	–	–

В системах $A^{IV} - B^{VI}$ (где A^{IV} – Ge, Sn, Pb, B^{VI} – Se, Te) были тщательно исследованы кривые ликвидуса, относящиеся к первичной кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений SnSe, PbSe, SnTe, PbTe, $GeSe_2$, $SnSe_2$ [381, 382, 401]. Было обнаружено, что максимумы на этих кривых ликвидуса для всех соединений, кроме $SnSe_2$, носят достаточно выраженный характер, что качественно свидетельствует об определенной устойчивости моноселенидов и монотеллуридов олова и свинца и диселенида германия при переходе их из твердого состояния в жидкое.

У диселенида олова кривая ликвидуса размытая, что по Н.С. Курнакову свидетельствует о значительной термической диссоциации его в жидкой фазе. Полученные результаты хорошо согласуются с данными различных авторов [400, 402]. Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах Ge – Se, Sn – Se, Pb – Se, Sn – Te, Pb – Te вблизи составов конгруэнтно плавящихся халькогенидов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}Se_2$ сведены в табл. 10.

Таблица 10. Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах $A^{IV} - B^{VI}$ (A^{IV} – Ge, Sn, Pb; A^{VI} – Se, Te) вблизи стехиометрических составов конгруэнтно плавящихся халькогенидов

Se(Te), ат. доля	$T_{лик}$, К для систем				Se, ат. доля	$T_{лик}$, К для систем	
	Sn – Se	Pb – Se	Sn – Te	Pb – Te		Ge – Se	Sn – Se
0,40	–	–	1043	–	0,58	896	–
0,41	–	–	1051	1143	0,60	941	907
0,42	–	–	1054	1152	0,61	–	915
0,43	–	–	1058	1161	0,615	971	–
0,44	–	–	1060	1170	0,62	–	920
0,45	–	1306	1063	1179	0,63	–	924
0,46	–	1320	1068	1187	0,64	1004	926
0,47	–	1331	1073	1192	0,65	–	928
0,48	–	1344	1076	1197	0,66	–	929
0,49	1134	1356	1078	1199	0,667	1015	930
0,495	1153	–	–	–	–	–	–
0,50	1156	1359	1079	1200	0,67	–	930
0,505	1149	–	–	–	–	–	–
0,51	1143	–	1077	1197	0,68	1013	929
0,52	1118	1344	–	1192	0,69	–	928
0,53	1102	1334	1062	1185	0,70	994	927
0,54	1076	1320	1055	1178	0,71	978	925
0,55	1060	1302	1049	1170	0,72	960	923
0,56	1036	–	1044	1162	0,73	–	920
0,57	1003	1274	1035	1151	–	–	–
0,58	973	–	1021	1142	–	–	–
0,59	–	–	1002	1133	–	–	–
0,60	–	–	984	1124	–	–	–

Из класса соединений $A_2^{V}B_3^{VI}$ были изучены сесквиселениды и сесквителлуриды висмута и сурьмы [381, 382]. Обнаружено, что максимумы на кривых ликвидуса у сесквителлуридов более размытые по сравнению с сесквиселенидами, что качественно свидетельствует о меньшей термической устойчивости первых в жидкой фазе. При этом наблюдаемый максимум на кривой ликвидуса становится более пологим при переходе от сурьмы к висмуту. Участки диаграмм состояний вблизи стехиометрических составов соединений Bi_2Se_3, Sb_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 в соответствующих системах $A^{V} - B^{VI}$ хорошо совпадают с аналогичными кривыми ликвидуса, построенными в работах [398, 406]. Экспериментальные значения температур ликвидуса вблизи составов конгруэнтно плавящихся сесквиселенидов и сесквителлуридов висмута и сурьмы в бинарных системах $A^{V} - B^{VI}$, полученные методом ДТА, представлены в табл. 11.

Таблица 11. **Экспериментальные значения температур ликвидуса для систем Sb – Se, Bi – Se, Sb – Te и Bi – Te в интервале концентрации от 0,5 – 0,7 ат. доли халькогена**

Se(Te), ат. доля	$T_{лик}$, К для систем			
	Sb – Se	Bi – Se	Sb – Te	Bi – Te
0,50	806	–	868	848
0,51	808	893	877	–
0,52	–	–	881	848
0,53	816	915	883	853
0,54	821	938	885	855
0,55	826	957	888	855
0,56	835	965	890	856
0,57	845	971	892	856,5
0,58	868	974	893	857
0,59	882	977	893,5	857,5
0,60	892	979	894	858
0,61	879	977	893	858
0,62	–	971	892	857,5
0,63	851	967	891	857
0,64	841	962	889	856
0,65	828	953	885	854
0,66	821	946	881	853
0,67	812	937	876	852
0,68	804	928	871	–
0,69	–	913	866	844
0,70	–	–	860	835

Методы расчета радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения на основе данных термического анализа

Метод количественной оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n основан на использовании термодинамического соотношения (VIII. 36), где радиус кривизны кривой ликви-

дуса в точке плавления соединения определяется из выражения (VIII. 11). Отсюда видно, что расчет параметров диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений в бинарных системах $A - B$ связан с нахождением второй производной зависимости температуры кристаллизации сплавов от состава в точке плавления соединений при условии ее совпадения с точкой максимума на кривой ликвидуса.

Согласно работам [407, 408], задача нахождения производной n-го порядка от функции $F(x)$ сводится к решению интегрального уравнения первого рода

$$\int_0^1 \frac{(x-t)^{n-1}}{(n-1)!}\,\theta(x-t)\,f(t)\,dt = F(x) - \sum_{j=0}^{n-1}\frac{F^j(0)}{j!}, \qquad \text{(VIII. 45)}$$

где $F^j(0)$ – значение j-той производной функции $F(x)$ в точке нуль, а вместо $F(x)$ используются эмпирические данные замеров $y_1, y_2, \ldots, y_l$ функции $F(x)$.

Как показано в работе [407], решение интегрального уравнения первого рода обнаруживает отсутствие устойчивости к малым изменениям исходных данных, а значит, рассматриваемая задача дифференцирования некорректна. Отсюда следует, что повышение точности определения второй производной температур ликвидуса по концентрации в точке максимума требует выбора специальных устойчивых вычислительных методов. К их числу следует отнести прежде всего регулярные методы решения, и в частности, метод регуляризации, предложенный в работах А.Н. Тихонова и др. [407, 409].

Обычно для нахождения второй производной функции $T(x)$ поступают следующим образом. Экспериментальную зависимость $T(x)$, задаваемую в виде дискретных значений, аппроксимируют легко вычисляемой функцией $\varphi(x)$, а затем проводят аналитическое или численное дифференцирование.

Поскольку при дифференцировании заметно возрастает роль любой случайной ошибки в экспериментальных данных, проводят не интерполяцию, а сглаживающую аппроксимацию. При этом удовлетворительные результаты могут быть получены при использовании методов сглаживающей аппроксимации различными многочленами и сплайн-функциями.

Ниже рассмотрены и сопоставлены три метода определения радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления соединения на основе экспериментальных данных: путем сглаживающей аппроксимации ортогональными многочленами, простым степенным рядом и сплайн-функциями [410]. Полиномы имеют очевидное преимущество – их сравнительно легко вычислять и дифференцировать.

Обобщенный аппроксимирующий многочлен можно представить как линейную комбинацию n базисных функций $\varphi_k(x_i)$

$$\varphi(x_i) = \sum_{k=1}^{n} a_k\,\varphi_k(x_i), \qquad \text{(VIII. 46)}$$

где a_k – коэффициенты многочлена, n – порядок, который заранее не задан и подлежит определению (наряду с коэффициентами) из экспериментальных данных.

Для определения неизвестных коэффициентов сглаживающего многочлена (VIII. 46) используют метод наименьших квадратов (МНК), среднеквадратичную аппроксимацию. Согласно работе [411], условие наилучшего среднеквадратичного приближения имеет вид

$$\min S Q = \sum_{i=1}^{N} \rho_i [T_i^э - \varphi(x_i)]^2, \qquad \text{(VIII. 47)}$$

где ρ_i – статистический вес i-того измерения, который полагают равным δ_i^{-2} (δ_i – экспериментальная погрешность в определении температуры кристаллизации сплава в i-той точке), $T_i^э$ – экспериментальное значение температуры ликвидуса в точке i, N – число узлов.

Оптимальное число коэффициентов полинома n устанавливают из условия стабилизации дисперсии, используя критерий Фишера. Отметим, что при n, равном числу узлов N, среднеквадратичная аппроксимация совпадает с лагранжевой аппроксимацией [412]. Способ нахождения величины ρ^L_{max} с помощью многочленов Лагранжа использован в работах [390, 413]. Однако практические возможности этого метода органичены прежде всего тем, что в данном случае не гарантировано хорошее приближение интерполируемой функции при достаточно большом числе узлов вследствие возникновения "высокочастотных" колебаний между узлами интерполяции.

Кроме того, применение интерполяционных многочленов, таких как полиномы Лагранжа, Ньютона, не оправдывает себя вследствие случайных ошибок эксперимента.

Для сопоставления расчетных величин ρ^L_{max}, получаемых при аппроксимации одного и того же массива экспериментальных данных различными полиномами, использовали два базиса: из одночленов 1, x, x^2, . . . , x^n и многочленов, ортогональных с заданным весом [414], т.е. удовлетворяющих условию

$$\sum_{N} W_i \varphi_k(x_k) \varphi_j(x_i) = 0, \qquad \text{(VIII. 48)}$$

где W_i – весовая функция.

При среднеквадратичной аппроксимации с помощью степенного ряда последовательные степени 1, x, . . . , x^n почти линейно зависимы на отрезке [0, 1] (см. [414]). По этой причине решаемая система уравнений является плохо обусловленной, особенно при больших значениях n. Ошибки во входной информации и ошибки округлений, внесенные в процессе решения, приводят к большой потере точности в вычисленных коэффициентах, причем она тем больше, чем выше степень ряда. Вследствие указанных причин в этом случае критерий наименьших квадратов необязательно должен определять единственный набор коэффициентов полинома (VIII. 46) (см. [415]).

Недостаток простого степенного ряда заключается также и в том, что значения a_k сильно зависят от того, на каком члене обрывается ряд. С повышением степени все коэффициенты простого степенного ряда приходится пересчитывать заново. В этой связи при оценке коэффициентов простого степенного ряда по МНК важное значение приобретает используемый алгоритм.

Для аппроксимации простым степенным рядом применяли метод, основанный на матричной факторизации, называемый сингулярным разложением (сокращенно *CVD*). Этот метод подробно рассмотрен в работе [415].

По сравнению с другими алгоритмами метод *CVD* более эффективен при учете ошибок заданной информации, ошибок округления и при линейной зависимости между коэффициентами и поэтому может рассматриваться как один из наиболее надежных для вычисления коэффициентов полинома по МНК.

Можно воспользоваться также другим подходом для оценки коэффициентов аппроксимирующего полинома, который базируется на прямом решении системы линейных уравнений вида (VIII. 46) методом регуляризации [407]. Его преимущество по сравнению с обычным МНК и алгоритм решения системы уравнений подробно рассмотрены в следующей главе.

При аппроксимации экспериментальных данных ортогональными полиномами использовали алгоритм Пека, рекомендованный в работах [416, 417]. Применяя этот алгоритм, методом наименьших квадратов находят полином степени $n (k \leqslant n \leqslant k + m)$ вида

$$\varphi(x) = s_0 p_0(x) + s_1 p_1(x) + \ldots + s_n p_n(x), \qquad \text{(VIII. 49)}$$

график которого проходит через фиксированные точки $(a_1, b_1), \ldots, (a_k, b_k)$ и аппроксимирует остальные точки $(x_1, y_1), \ldots, (x_m, y_m)$.

Многочлены $P_j(x)$ представляют собой ортогональные полиномы, которые рассчитывают из реккурентных соотношений вида

$$P_{j+1}(x) = (x - a_j) P_j(x) = \beta_j P_{j-1}(x), \quad j = 0, 1, \ldots, \nu, \qquad \text{(VIII. 50)}$$

где

$$P_{-1}(x) = 0, \quad P_0(x) = 1, \quad \beta_0 = 0, \qquad \text{(VIII. 51)}$$

$$\alpha_j = (1/H_j) \sum_{}^{N} \omega_j x_j P_j^2(x), \quad \beta_j = H_j/H_{j-1},$$

$$H_j = \sum_{j=1}^{N} w_j P_i^2(x), \qquad \text{(VIII. 52)}$$

где w_i – вес, приписываемый i-той точке.

Алгоритм Пека удобен тем, что в итоге предусматривает представление полиномиального разложения (VIII. 49) в форме простого степенного ряда

$$\varphi(x) = \sum_{n=0}^{l} c_n x^n. \qquad \text{(VIII. 53)}$$

В конечном итоге, заменив координату x координатой $x' = x - x_0$, где $x_0 = n/(n + m)$ — состав соединения, вторую производную $(\partial^2 T/\partial x^2)_p$ в точке плавления соединения определяем аналитически из выражения

$$(\partial^2 T/\partial x^2)_{p,\, x_0} = 1/\rho^L_{max} = 2 c_2 . \qquad \text{(VIII. 54)}$$

Метод аппроксимации линий моновариантного равновесия ортогональными полиномами также имеет определенные недостатки, поскольку требует более сложных вычислений и не избавляет от быстрого накопления ошибок из-за округления с ростом степени многочлена [414].

Случайную погрешность, связанную с двойным дифференцированием найденных эмпирических уравнений, линейных относительно коэффициентов, определяли по методике, аналогичной представленной в работах [418, 419].

В общем случае вторая производная, рассчитываемая по формуле (VIII. 46), может иметь вид

$$\varphi''(x_i) = \sum_{k=1}^{n} a_k \varphi''_k(x_i) . \qquad \text{(VIII. 55)}$$

Дисперсию величины $\varphi''(x_i)$, рассчитываемой по уравнению (VIII. 55) оценивали по формуле

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial \varphi''}{\partial a_i} \frac{\partial \varphi''}{\partial a_j} \left\{ Z^{-1} \right\}_{ij}, \qquad \text{(VIII. 56)}$$

где σ_0^2 — дисперсия результата наблюдений, определяемая соотношением

$$\sigma_0^2 = \sum_{i=1}^{N} [T_i^э - \varphi(x_i)]^2 / (N - k) , \qquad \text{(VIII. 57)}$$

$Z^{-1} = X^T X$ — обратная матрица, причем

$$X = \begin{Vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_n(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_n(x_N) \end{Vmatrix}$$

Описанный метод аппроксимации экспериментальных данных алгебраическими многочленами не дает удовлетворительных результатов при острых максимумах на кривых ликвидуса. В этих случаях аппроксимацию можно улучшить либо, повысив степень полинома, либо, уменьшив шаг, т.е. увеличив число узлов на данном отрезке. Однако согласно изложенному выше, такой путь нельзя признать оптимальным. Следуя второму способу, некоторые авторы (например, [227]) проводят аппроксимирующую кривую через экспериментальные данные "на глаз", берут нужное количество добавочных точек из графика и обрабатывают их по МНК. Очевидно, что такой способ сглаживания следует

рассматривать скорее как интуитивный, а не строгий количественный метод.

Отмеченные выше недостатки, присущие полиномиальной аппроксимации при большом числе подбираемых параметров, можно избежать с помощью метода согласования кривой по отдельным ее участкам. Этот метод согласно работе [420], полностью исключает возможность появления ложных точек перегиба.

При аппроксимации острых максимумов на кривых ликвидуса весьма перспективен метод сплайн-функций, поскольку по сравнению с классическим аппаратом аппроксимации многочленами сплайн-функции обладают лучшими аппроксимативными свойствами и позволяют сочетать требуемое приближение аппроксимирующей кривой к опытным точкам с интуитивными представлениями о степени гладкости исследуемой зависимости [420 – 427]. Следовательно, сглаживающий сплайн можно рассматривать как достаточно строгий аналог плавной кривой, проведенной через экспериментальные точки "на глаз".

Рассмотрим возможность использования метода аппроксимации кубическими сплайн-функциями кривых ликвидуса для определения величины ρ^{L}_{max} в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения. Так как при сглаживании экспериментальных данных кубическим сплайном его первая и вторая производные всюду непрерывны, дифференцирование кубического сплайна обычно позволяет определять эти производные с хорошей точностью. Очевидное преимущество аппроксимации сплайн-функциями – удобство применение построенных на их основе алгоритмов при расчете на ЭВМ.

При сглаживании экспериментальных данных кубическим сплайном решают задачу минимизации функционала

$$I = \int_a^b [S''(x)]^2 dx + \sum_{i=1}^{N} \chi_i(z_i), \qquad \text{(VIII. 58)}$$

где функции $\chi_i(z_i)$ определены следующим образом

$$\chi_i(z_i) = \begin{cases} 0, & \text{если } z_i^{o} - \delta_i \leqslant z_i \leqslant z_i^{o} + \delta_i, \\ +\infty, & \text{если } z_i < z_i^{o} - \delta_i,\ z_i > z_i^{o} + \delta_i, \end{cases}$$

где z_i – значение сплайна $S(x_i)$, $S''(x)$ – вторая производная сплайн-функции, z_i^{o} – начальное значение z в i-той точке, δ_i – погрешность в определении z_i^{o} в точке i.

Согласно работе [326], если рассмотреть последовательность функционалов

$$I_L = \int_a^b [S''(x)]^2 dx + \sum_{i=1}^{N} V_i^L(z_i) \quad (L = 1, 2, \ldots), \qquad \text{(VIII. 59)}$$

где $V_i^L(z_i)$ выпуклая функция, определяемая из выражения

$$V_i^L(z_i) = r_L[(z_i - z_i^o - \delta_i)_+^3 + (z_i^o - z_i + \delta_i)_+^3] +$$
$$+ (z_i - z_i^o)^2/r_L, \qquad \text{(VIII. 60)}$$

в котором последовательность $\{r_i\}$ выбирают такой, что $r_L > 0$, и $\lim\limits_{L\to\infty} r_L = +\infty$, причем $\lim V_i^L(z_i) = \chi_i(z_i)$ для любых z_i, и допустить, что z^L доставляет минимум функционалу I_L, то можно утверждать, что последовательность $\{z^L\}$ сходится к решению исходной задачи (VIII. 58).

Для безусловной минимизации функционала (VIII. 59) при фиксированном L использовали метод Ньютона.

Пусть z^k – решение на k-том шаге. В выражении (VIII. 59) первое слагаемое уже является квадратичной формой. Поэтому для нахождения $(k+1)$-приближения аппроксимируют только функцию $V_i^L(z_i)$ под знаком суммы в уравнения (VIII. 59) по формуле Тейлора с учетом первых трех слагаемых.

Разложение $V_i^L(z_i)$ в точке z_i^k можно записать в виде

$$V_i^L(z_i) = V_i^L(z_i^k) + (V_i^L)'_{z=z^k}(z_i - z_i^k) +$$
$$+ \frac{1}{2}(V_i^L)''_{z=z_i^k}(z_i - z_i^k)^2. \qquad \text{(VIII. 61)}$$

С учетом этого выражения необходимые условия минимума функционала (VIII. 59) имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial z_i} I_L^k = 2D_i + (V_i^L)'_{z=z_i^k} + (V_i^L)''_{z=z_i^k}(z_i - z_i^k) = 0, \qquad \text{(VIII. 62)}$$

где D_i – третья производная сплайна в узле i.

Раскрыв выражение (VIII. 62) с учетом соотношения (VIII. 60), получим

$$z_i + \rho_i^k D_i = z_i^k - q_i^k/2, \qquad \text{(VIII. 63)}$$

где

$$\rho_i^k = 2\left\{6r_L[(z_i^k - z_i^o - \delta_i)_+ + (z_i^o - z_i^k - \delta_i)_+] + 2/r_L\right\}^{-1},$$
$$q_i^k = \rho_i^k\left\{3r_L[(z_i^k - z_i^o - \delta_i)^2 - (z_i^o - z_i^k - \right.$$
$$\left. - \delta_i)^2] + 2(z_i^k - z_i^o)/r_L\right\}. \qquad \text{(VIII. 64)}$$

Значения третьих производных D_i в выражении (VIII. 63) оценивают по формулам:

$$D_0 = (M_i - M_0)/h_0,$$
$$D_i = [(M_{i+1} - M_i)/h_i] - [(M_i - M_{i-1})/h_{i-1}],\ i = 1, \ldots, N-1,$$
$$D_N = -(M_N - M_{N-1})/h_{N-1}. \qquad \text{(VIII. 65)}$$

Здесь M_i — вторые производные сплайна в узлах сетки, для нахождения которых решают систему линейных уравнений с пятидиагональной матрицей вида

$$
\begin{aligned}
&a_0 M_0 + b_0 M_1 + c_0 M_2 = g_0,\\
&b_0 M_0 + a_1 M_1 + b_1 M_2 + c_1 M_3 = g_1,\\
&c_{i-2} M_{i-2} + b_{i-1} M_{i-1} + a_i M_i + b_i M_{i+1} + c_i M_{i+2} = g_i,\\
&i = 2, \ldots, N-2, \qquad\qquad (\text{VIII. 66})\\
&c_{N-3} M_{N-3} + b_{N-2} M_{N-2} + a_{N-1} M_{N-1} + b_{N-1} M_N = g_{N-1},\\
&c_{N-2} M_{N-2} + b_{N-1} M_{N-1} + a_N M_N = g_N.
\end{aligned}
$$

Коэффициенты системы (VIII. 66) рассчитывают по формулам:

$$
a_i = \frac{1}{3}(h_{i-1} - h_i) + \frac{1}{h_{i-1}^2}\rho_{i-1} + \left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i}\right)^2 \rho_i +
$$

$$
+ \frac{1}{h_i^2}\rho_{i+1},
$$

$$
b_i = \frac{1}{6} h_i - \frac{1}{h_i}\left[\left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i}\right)\rho_i + \left(\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_{i+1}}\right)\rho_{i+1}\right]
$$

$$
i = 1, 2, \ldots, N-2,
$$

$$
c_i = \rho_{i=1}/h_i h_{i-1}, \quad i = 1, 2, \ldots, N-3,
$$

$$
g_i = (T^{\text{э}}_{i+1} - T^{\text{э}}_i)/h_i - (T^{\text{э}}_i - T^{\text{э}}_{i-1})/h_{i-1}, \quad i = 1, 2, \ldots, N-1.
$$

Для решения системы (VIII. 66) использовали метод немонотонной прогонки [423].

Итерационный процесс отыскания минимума сводится к следующему. Фиксируют некоторое $r_1 > 0$. Вычисляют начальные приближения ρ_i^1 и q_i^1 и решают систему (VIII. 66). В результате получают z^1. Затем, вычислив ρ_i^2 и q_i^2, находят z^2 и т.д. Процесс прекращают как только $\max |z_i^{k+1} - z_i^k|$ становится меньше некоторого $\epsilon > 0$. Тогда z^{k+1} принимают за точку минимума функционала I_1. После этого выбирают $r_2 > r_1$ и переходят к следующему шагу. Здесь уже за начальное приближение принимают решение, полученное на предыдущем шаге. Параметр r_L продолжают увеличивать до тех пор, пока для всех i не станет выполняться условие

$$
\delta_i - \epsilon' \leqslant |z_i^L - z_i^o| \leqslant \delta_i + \epsilon', \qquad (\text{VIII. 67})
$$

где ϵ' ($\epsilon' > 0$) — требуемая точность выполнения ограничения (VIII. 67).

На основе описанного алгоритма была составлена программа расчета радиуса кривизны ликвидуса $\rho^L_{\max}$ на языке ФОРТРАН-4.

Все три описанные выше методики расчета радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения были апробированы нами на примере ряда полупроводниковых соединений различных структурных групп. Экспериментальные значения темпера-

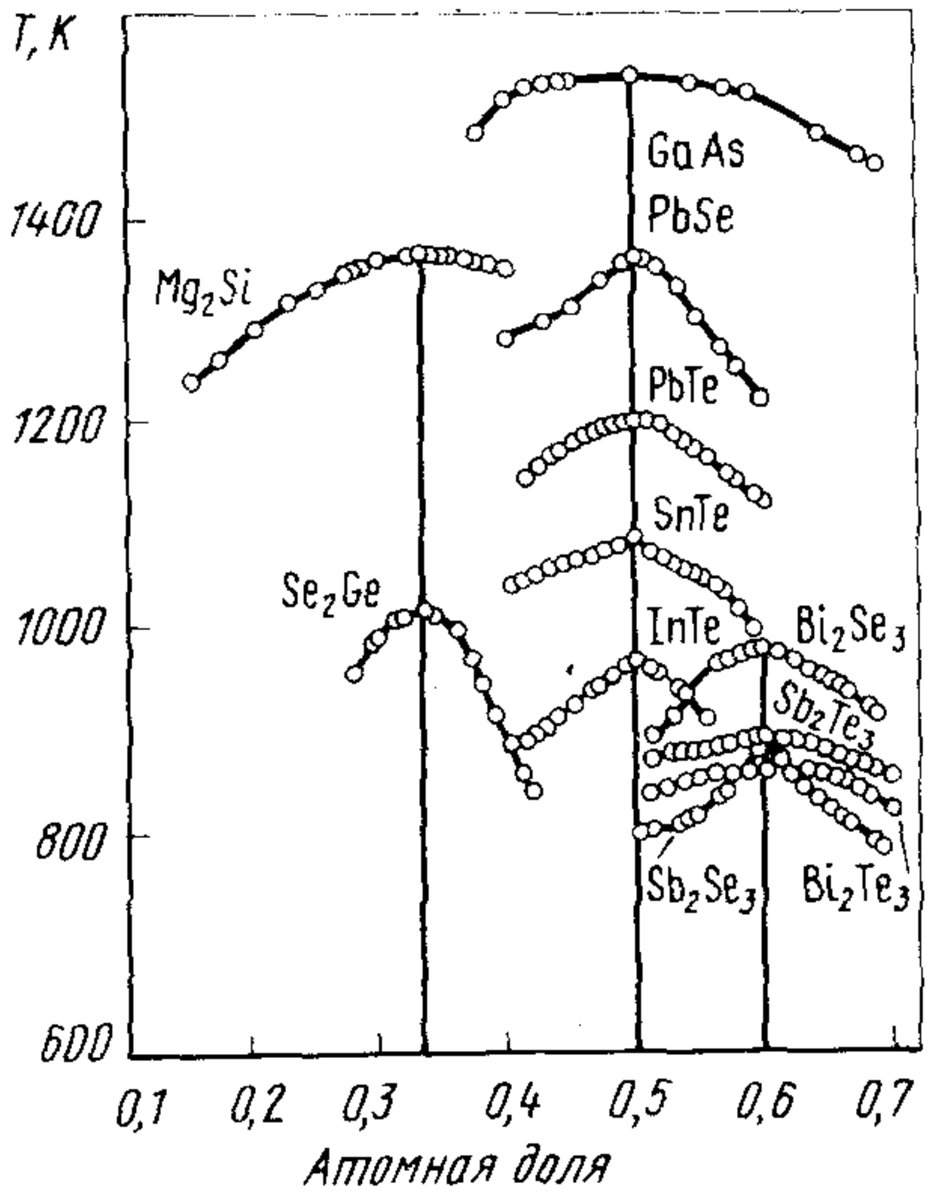


Рис. 80. Кривые ликвидуса, отвечающие первичной кристаллизации полупроводниковых соединений различных структурных групп

тур первичной кристаллизации GaAs, Mg_2Si, InTe, SnTe, PbTe, PbSe, GeSe, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Se_3 вблизи состава соединений представлены на рис. 80. Видно, что в исследуемом интервале концентраций максимумы на диаграммах плавкости в системе In – Te, Sn – Te, Ge – Se, Pb – Se, Bi – Se и Sb – Se четко выражены, а в системах Ga – As и Mg – Si – довольно размыты.

Результаты расчетов ρ^L_{max} в точках плавления перечисленных соединений тремя указанными методами приведены в табл. 12. Там же

Таблица 12. **Сопоставление результатов расчетов величин ρ^L_{max} и α^L_{max} для ряда полупроводниковых соединений различными методами**

Соединение	$N_{общ}$	n		δ, К			$-10^4\ \rho^L_{max}$, $К^{-1}$			α^L_{max}		
		СР	ОП	СР	ОП	КС	СР	ОП	КС	СР	ОП	КС
GaAs	14	2	3	1,1	1,0	2,0	2,9	2,9	2,7	0,42	0,42	0,38
Mg_2Si	18	2	4	1,1	1,8	2,0	0,8	1,0	0,8	0,22	0,25	0,22
InTe	16	3	6	3,0	3,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,07	0,04	0,02
SnTe	20	3	7	2,8	2,1	1,0	0,8	0,4	0,4	0,14	0,07	0,07
PbTe	20	4	5	1,0	1,2	2,0	0,5	0,4	0,5	0,12	0,10	0,12
PbSe	14	4	5	5,0	5,3	2,0	0,2	0,2	0,2	0,06	0,06	0,06
$GeSe_2$	16	4	6	5,0	2,9	2,0	0,2	0,3	0,3	0,07	0,14	0,14
Bi_2Te_3	20	3	3	1,3	1,6	2,0	1,8	2,0	2,3	0,20	0,22	0,26
Sb_2Te_3	20	2	3	1,1	2,1	2,0	1,8	1,4	1,5	0,25	0,20	0,21
Bi_2Se_3	18	4	8	3,5	2,0	1,0	0,4	0,4	0,3	0,16	0,16	0,08
Sb_2Se_3	18	4	9	8,9	4,2	1,0	0,2	0,1	0,1	0,06	0,02	0,02

Примечания. $N_{общ}$ – общее число точек, n – степень полинома; СР – простой степенной ряд, ОП – ортогональные полиномы, КС – кубический сплайн. Погрешность оценки ρ^L_{max}, α^L_{max} равна ± 10 %.

даны степени диссоциации изученных соединений в точке плавления, рассчитанные по формуле (VIII. 36). Значение ошибки для ρ^L_{max} оценивали с использованием распределения Стьюдента и t-критерия для 95 %-ного доверительного интервала.

Анализ результатов, представленных в таблице, показывает, что для большинства изученных нами соединений все три способа аппроксимации данных термического анализа с последующей оценкой радиуса кривизны и степени диссоциации дают хорошо согласующиеся (в пределах погрешности) значения соответствующих величин. Исключение составляют теллуриды индия и олова, а также селенид висмута, для которых метод сплайн-аппроксимации дает более низкие значения радиуса кривизны и степени диссоциации. Из рассмотрения данных термического анализа (рис. 80) следует, что максимумы на кривых плавкости в трех указанных случаях выражены резче. С учетом этого обстоятельства предпочтение следует отдать результатам, полученным аппроксимацией экспериментальных данных с помощью сплайн-функций.

Таблица 13. **Параметры диссоциации полупроводниковых соединений различных групп, рассчитанные из экспериментальных данных по термическому анализу**

Соединение	$T^o_{m,\ A_mB_n}$, К	$\Delta S^o_{m,\ A_mB_n}$, Дж/(моль · к)	$-\rho^L \cdot 10^5$, K^{-1}	K^{oL}_x	α^L_0
Cu_2S	1402	8,06	0,06	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05
Cu_2Se	1421	12,66	0,15	$3 \cdot 10^{-5}$	0,02
Cu_2Te	1389	17,77	0,48	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05
Mg_2Si	1367	63,95	8,0	0,02	0,19
Mg_2Ge	1388	66,01	7,9	0,11	0,37
Mg_2Sn	1045,5	53,91	6,4	0,06	0,29
CdSb	731	43,84	33,5	0,16	0,37
Zn_2Sb_3	840,5	109,5	11,4	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,15
GaAs	1513	69,63	26,9	0,18	0,39
InAs	1215	63,36	21,1	0,08	0,27
AlSb	1335	61,43	21,6	0,14	0,35
GaSb	988	65,89	16,6	0,03	0,17
InSb	799	59,73	18,1	0,03	0,17
GaTe	1109	47,54	6,9	0,01	0,11
InTe	969	37,13	2,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,04
Ga_2Te_3	1065	115,5	2,8	0,01	0,27
In_2Te_3	940	108,9	3,0	0,01	0,27
SnSe	1156	36,16	0,3	$5 \cdot 10^{-5}$	0,01
PbSe	1359	26,12	2,0	$5 \cdot 10^{-3}$	0,07
SnTe	1079	30,21	3,3	$6 \cdot 10^{-3}$	0,08
PbTe	1200	32,75	5,1	$15 \cdot 10^{-3}$	0,12
$GeSe_2$	1015	26,01	3,0	0,01	0,13
$SnSe_2$	930	82,15	121	4,9	0,91
Sb_2Se_3	892	60,31	0,7	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02
Bi_2Se_3	979	88,35	3,3	$5 \cdot 10^{-5}$	0,06
Sb_2Te_3	894	110,68	1,5	0,01	0,26
Bi_2Te_3	858	138,24	2,4	$5 \cdot 10^{-3}$	0,21

Таким образом, на основе выполненных экспериментальных исследований и расчетов можно сделать вывод, что сглаживающую аппроксимацию кривых ликвидуса, отвечающих первичной кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений, можно проводить любым из трех описанных способов, если максимум на кривой плавкости довольно размыт, и использовать метод сплайн-функций, если максимум более ярко выражен.

Результаты расчетов степени диссоциации полупроводниковых соединений различных структурных групп при температуре плавления

На основе результатов термографических исследований кривых ликвидуса в окрестности плавления химических соединений, приведенных выше, при помощи соотношения (VIII. 36) с использованием метода сплайн-функций были рассчитаны параметры их диссоциации в точке плавления. Результаты расчетов представлены в табл. 13. Здесь же приведены использованные в расчетах значения температур и энтропий плавления соединений по данным работ [428, 429]. При расчетах термической диссоциации сложных соединений рассматривали только схему их диссоциации на составляющие атомы.

4. Оценка температурной зависимости константы диссоциации *конгруэнтно плавящегося соединения* на основе данных о кривизне ликвидуса

При решении ряда задач термодинамики жидких растворов возникает необходимость определить температурную зависимость константы диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений типа A_mB_n, чтобы выяснить их поведение в растворе при различных температурах.

Рассмотрим возможность расчета температурной зависимости константы диссоциации соединения в растворе, согласно работе [430], на основе экспериментальных данных по кривизне ликвидуса в точке плавления соединения A_mB_n с привлечением модельных представлений об идеальных ассоциированных растворах. Модель идеального ассоциированного раствора достаточно хорошо описывает поведение систем с конгруэнтно плавящимися соединениями. Это обусловлено, по-видимому, тем, что присутствие ассоциатов в растворах таких систем вполне реально доказывается всей практикой физико-химического анализа двойных жидких систем [17, 128] и, следовательно, наибольшие силы межмолекулярного взаимодействия учитываются самим фактом их образования. Представим реакцию диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения в виде

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB. \qquad \text{(VIII. 68)}$$

В соответствии с законом разведения Оствальда, константу равновесия процесса (VIII. 74) можно записать в следующей форме:

$$K^L = \frac{m^m n^n (\alpha^{m+n})^L}{[1 + \alpha^L (m + n - 1)]^{m+n-1} (1 - \alpha^L)}. \qquad \text{(VIII. 69)}$$

Подставляя значение α^L из формулы (VIII. 36) в уравнение (VIII. 69), можно рассчитать константу диссоциации соединения A_mB_n в точке его плавления, если известны радиус кривизны ликвидуса ρ^L, а также энтропия (либо теплота) плавления соединения. Обозначим второй сомножитель в правой части уравнения (VIII. 36) через N:

$$N = |\rho^L| \; RT_m^o / \Delta S_m^o , \qquad \text{(VIII. 70)}$$

тогда

$$\alpha^L = (m + n)^3 N / m n . \qquad \text{(VIII. 71)}$$

После подстановки значения α^L из выражения (VIII. 71) в (VIII. 69) и несложных преобразований будем иметь:

$$K^L = m^m n^n N^{m+n} / [\frac{mn}{(m+n)^3} - N][\frac{mn}{(m+n)^3} + N(m + n - 1)]^{m+n-1} . \qquad \text{(VIII. 72)}$$

Радиус кривизны ликвидуса можно оценить описанным выше способом на основе данных термического анализа. Значение константы диссоциации соединения A_mB_n при какой-либо другой температуре можно вычислить следующим путем. Из термодинамики известно, что температурная зависимость константы равновесия реакции вида (VIII. 68) может быть представлена в следующей форме:

$$K^L = \exp(\Delta S_0^L/R) \exp(-\Delta H_0^L/RT) , \qquad \text{(VIII. 73)}$$

где ΔH_0^L и ΔS_0^L – стандартные энтальпия и энтропия реакции (VIII. 68). Следовательно, для оценки температурной зависимости K^L необходимо знать величины ΔH_0^L и ΔS_0^L.

Принимая во внимание, что по модели идеального ассоциированного раствора единственной причиной изменения энтальпии при смешении является образование ассоциатов A_mB_n, можем записать:

$$\Delta H_0^L = -h^{EL}/u , \qquad \text{(VIII. 74)}$$

где h^{EL} – избыточная энтальпия смешения, u – число непродиссоциировавших молекул соединения A_mB_n в аналитическом моле раствора. Для жидкого раствора стехиометрического состава уравнение (VIII. 74) можно представить в виде:

$$\Delta H_0^L = -(m + n) h_L^E / (1 - \alpha^L) . \qquad \text{(VIII. 75)}$$

Как показано в работе [304], величина h^E в точке плавления соединения определяется соотношением

$$h^{EL} = -(\Delta H_f^S + \Delta H_m^o) / (m + n) , \qquad \text{(VIII. 76)}$$

где ΔH_f^S – теплота образования твердого соединения A_mB_n из жидких компонентов при температуре плавления. Величину ΔH_f^S рассчитывают на основе стандартной теплоты образования соединения, данных по температурной зависимости теплоемкости и значений теплот плавления

компонентов соединения. Все эти величины содержатся в справочной литературе.

Подставив значение h^{EL} из соотношения (VIII. 76) в (VIII. 77), будем иметь:

$$\Delta H_0^L = -(\Delta H_f^S + \Delta H_m) / (1 - \alpha_\alpha^L)_L . \qquad \text{(VIII. 77)}$$

В соответствии с выражением (VIII. 36) при учете (VIII. 70) уравнение (VIII. 77) можно записать в виде

$$\Delta H_0^L = -(\Delta H_f^S + \Delta H_m)[1 - N(m + n)^3/m\,n]^{-1} . \qquad \text{(VIII. 78)}$$

Рассчитав величины K^L и ΔH_0^L при T_m° с применением уравнений (VIII. 72) и (VIII. 78) соответственно, на основе данных по радиусу кривизны ликвидуса, мы можем при помощи соотношения (VIII. 73) определить значение ΔS_0^L. Найденные таким образом значения ΔH_0^L и ΔS_0^L (при допущении их независимости от температуры) можно использовать для оценки константы диссоциации соединения $A_m B_n$ при разных температурах с помощью соотношения (VIII. 73).

Описанная методика определения температурной зависимости константы диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений была апробирована нами на ряде соединений (см. работы [379, 381, 382, 401]). Проиллюстрируем описанный выше способ оценки температурной зависимости константы диссоциации на примере антимонидов галлия и кадмия (см. [430]). Результаты расчетов радиуса кривизны и параметров диссоциации в точке плавления соединений CdSb и GaSb представлены в табл. 13.

При подстановке значений ρ^L из табл. 13 в уравнение (VIII. 78) были получены величины ΔH_0^L, использование которых вместе с данными по $K_x^{\circ\,L}$ позволило рассчитать ΔS_0^L по уравнению (VIII. 73). Теплоты образования твердых антимонидов кадмия и галлия при температуре плавления из жидких компонентов рассчитывали на основе справочных данных [324, 325]. Полученные значения термодинамических параметров процесса диссоциации антимонидов кадмия и галлия приведены ниже:

	CdSb	GaSb
ΔH_0^L, кДж/моль	12,3	20,7
ΔS_0^L, Дж/(моль · К)	−1,2	−12,8

Значения ΔH_0^L хорошо согласуются с оценкой этой величины на основе данных по степени ионности и факторов дегибритизации [334]. Приведенные результаты справедливы для температурного интервала, в пределах которого можно допустить независимость величины ΔH_0^L и ΔS_0^L от температуры.

На основе полученных данных нами была рассчитана температурная зависимость степени диссоциации антимонидов кадмия и галлия (табл. 14).

Таблица 14. **Значение степени диссоциации антимонидов кадмия и галлия при различных температурах**

CdSb		GaSb	
T, К	α^L	T, К	α^L
729	0,320	985	0,130
750	0,338	1000	0,132
800	0,347	1050	0,140
850	0,364	1100	0,148
900	0,379	1150	0,155
950	0,393	1200	0,162

Из анализа этой зависимости можно сделать вывод, что нагревание расплавов исследуемых соединений незначительно увеличивает степень их диссоциации, что согласуется с данными физико-химического анализа соответствующих двойных жидких систем [17, 431].

5. Оценка степени диссоциации соединений на основе данных о предельных значениях коэффициентов активности компонентов

Рассмотрим бинарную систему с промежуточной конгруэнтно плавящейся фазой A_iB_j в которой компоненты A и B в чистом виде в жидком состоянии не образуют ассоциатов. Можно допустить, что в рассматриваемом случае в жидких растворах соединение A_iB_j диссоциирует согласно схеме

$$A_iB_j \rightleftharpoons i\,A_1 + j\,B_1 \,. \qquad \text{(VIII. 79)}$$

Запишем константу равновесия процесса (VIII. 79) в идеальном ассоциированном растворе в виде соотношения

$$K^L_{A_iB_j} = \frac{n^i_{A_1}\, n^j_{B_1}}{n_{A_iB_j}\, n^{i+j-1}} \,, \qquad \text{(VIII. 80)}$$

которое с учетом уравнений материального баланса для масс компонентов A и B приобретает форму

$$K^L_{A_iB_j} = \frac{(1 - x_B - in_{A_iB_j})^i\,(x_B - j\,n_{A_iB_j})^j}{n_{A_iB_j}[1 - (i+j-1)n_{A_iB_j}]^{i+j-1}} \,. \qquad \text{(VIII. 81)}$$

В идеальном ассоциированном растворе коэффициенты активности компонентов A и B с учетом исходных допущений в соответствии с формулами (V. 199) и (V. 200) можно вычислить по формулам

$$\gamma_A = x_{A_1}/x_A \,, \qquad \text{(VIII. 82)}$$

$$\gamma_B = x_{B_1}/x_B \,. \qquad \text{(VIII. 83)}$$

При $x_B \to 1$, $x_{A_1} \to x_A \to 0$; при $x_B \to 0$, $x_{B_1} \to x_B \to 0$, т.е. согласно формулам (VIII. 82) и (VIII. 83), в этих пределах для коэффициентов активности компонентов A и B будем иметь неопределенность, которая раскрывается по правилу Лопиталя. В результате получим следующие выражения для предельных значений коэффициентов активности компонентов

$$\gamma_A^{\infty} = \lim_{x_B \to 1} - (\mathrm{d}\, x_{A_1} / \mathrm{d}\, x_B), \qquad \text{(VIII. 84)}$$

$$\gamma_B^{\infty} = \lim_{x_B \to 0} (\mathrm{d}\, x_{B_1} / \mathrm{d}\, x_B). \qquad \text{(VIII. 85)}$$

С помощью соотношений, характеризующих закон сохранения масс компонентов A и B в растворе (см. гл. V), запишем выражения для мольных долей мономеров A_1 и B_1 в виде

$$x_{A_1} = \frac{1 - x_B - i\, n_{A_iB_j}}{1 - (i + j - 1) n_{A_iB_j}}, \qquad \text{(VIII. 86)}$$

$$x_{B_1} = \frac{x_B - j\, n_{A_iB_j}}{1 - (i + j - 1) n_{A_iB_j}}. \qquad \text{(VIII. 87)}$$

Отсюда после дифференцирования этих соотношений по мольной доле второго компонента x_B и подстановки полученного результата соответственно в формулы (VIII. 84) и (VIII. 85) при учете предельных значений $n_{A_iB_j}$ при $x_B = 1$ и $x_B = 0$, которые равны нулю, будем иметь:

$$\gamma_A^{\infty} = 1 - i (\mathrm{d}\, n_{A_iB_j} / \mathrm{d}\, x_B)_{x_B = 1}, \qquad \text{(VIII. 88)}$$

$$\gamma_B^{\infty} = 1 - j (\mathrm{d}\, n_{A_iB_j} / \mathrm{d}\, x_B)_{x_B = 0}. \qquad \text{(VIII. 89)}$$

Таким образом, чтобы установить взаимосвязь значений γ_A^{∞} и γ_B^{∞} с константой диссоциации соединения A_iB_j в растворе, необходимо раскрыть выражения для предельных значений производной $\mathrm{d}\, n_{A_iB_j} / \mathrm{d}\, x_B$ на концах концентрационного интервала при $x_B = 0$ и $x_B = 1$. Это легко сделать с помощью выражения (VIII. 81).

Продифференцируем K^L по мольной доле x_B. Учитывая, согласно рассматриваемому приближению, ее независимость от состава, в соответствии с результатом работы [277], можем записать:

$$\frac{\mathrm{d}\, n_{A_iB_j}}{\mathrm{d}\, x_B} = -(K^L_{A_iB_j})^{-1} [i\, (1 - x_B - i\, n_{A_iB_j})^{i-1} \times$$

$$\times\, (-1)(x_B - j\, n_{A_iB_j})^{j} + (1 - x_B - i\, n_{A_iB_j})^{i} (j)\, (x_B -$$

$$- j\, n_{A_iB_j})^{i-1}] \cdot \{ (K^L_{A_iB_j})^{-1} [(1 - x_B - i\, n_{A_iB_j})^{i-1} \times$$

$$\times\, (-i \cdot i)(x_B - j\, n_{A_iB_j})^{j} + (1 - x_B - i\, n_{A_iB_j})^{i} (j \cdot j) \times$$

$$\times \left(x_B - j\, n_{A_iB_j}\right)^{j-1}\Big] - \left[1 - (i + j - 1)\, n_{A_iB_j}\right]^{i+j-1} +$$

$$+ n_{A_iB_j}(i + j - 1)^2\left[1 - (i + j - 1)\, n_{A_iB_j}\right]^{i+j-2}\Big\}^{-1}. \qquad \text{(VIII. 90)}$$

На основе этого выражения, согласно работам [276, 277], можно записать следующие соотношения для предельных значений производной $\mathrm{d}\, n_{A_iB_j}/\mathrm{d}\, x_B$ в зависимости от конкретной формулы ассоциата:

1) $i = 2, 3, \ldots, l;\ j = 1$:

$$\lim_{x_B \to 0}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{A_iB_j}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = \frac{1}{K^L + 1}, \quad \lim_{x_B \to 1}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{A_iB_j}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = 0; \qquad \text{(VIII. 91)}$$

2) $i = 1,\ j = 2, 3, \ldots, l$:

$$\lim_{x_B \to 0}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{AB_j}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = 0, \quad \lim_{x_B \to 1}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{AB_j}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = \frac{1}{K^L + 1}; \qquad \text{(VIII. 92)}$$

3) $i = 1,\ j = 1$:

$$\lim_{\substack{x_B \to 0 \\ x_B \to 1}}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{AB}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = \frac{1}{K^L + 1}; \qquad \text{(VIII. 93)}$$

4) $i = 2,\ 3,\ \ldots,\ l;\ j = 2,\ 3,\ \ldots,\ l$:

$$\lim_{\substack{x_B \to 0 \\ x_B \to 1}}\left(\frac{\mathrm{d}\, n_{A_iB_j}}{\mathrm{d}\, x_B}\right) = 0. \qquad \text{(VIII. 94)}$$

С учетом соотношений (VIII. 91) – (VIII. 93) формулы для предельных значений коэффициентов активностей компонентов A и B приобретут следующий вид:

1) $i = 2,\ 3,\ \ldots,\ l;\ j = 1$:

$$\gamma_A^\infty = 1, \quad \gamma_B^\infty = \frac{K^L_{A_iB}}{K^L_{A_iB} + 1}, \qquad \text{(VIII. 95)}$$

2) $i = 1,\ j = 2,\ 3,\ \ldots,\ l$:

$$\gamma_A^\infty = \frac{K^L_{AB_j}}{K^L_{AB_j} + 1}, \quad \gamma_B^\infty = 1; \qquad \text{(VIII. 96)}$$

3) $i = 1,\ j = 1$:

$$\gamma_A^\infty = \frac{K^L_{AB}}{K^L_{AB} + 1}, \quad \gamma_B^\infty = \frac{K^L_{AB}}{K^L_{AB} + 1}; \qquad \text{(VIII. 97)}$$

4) $i = 2,\ 3,\ \ldots,\ l;\ j = 2,\ 3,\ \ldots,\ l$:

$$\gamma_A^\infty = 1, \quad \gamma_B^\infty = 1. \qquad \text{(VIII. 98)}$$

Анализ соотношений (VIII. 95) – (VIII. 98) показывает, что рассматриваемый метод позволяет рассчитывать из предельных значений γ_A^∞ и γ_B^∞ константы диссоциации только для двух типов соединений: A_iB (AB_j) и AB. В соответствии с формулами (VIII. 95) – (VIII. 97) можем записать

$$K^L_{A_iB} = \gamma_B^\infty / (1 - \gamma_B^\infty), \tag{VIII. 99}$$

$$K^L_{AB_j} = \gamma_A^\infty / (1 - \gamma_A^\infty), \tag{VIII. 100}$$

$$K^L_{AB} = \gamma_A^\infty / (1 - \gamma_A^\infty) = \gamma_B^\infty / (1 - \gamma_B^\infty). \tag{VIII. 101}$$

Если в растворе образуются сложные ассоциаты типа A_mB_n, то предельные значения коэффициентов активности компонентов в этом случае не заключают в себе, согласно формулам (VIII. 98), информацию о константе химического процесса, протекающего в растворе.

Соотношения (VIII. 95) – (VIII. 97) нетрудно обобщить на случай регулярного ассоциированного раствора. Можно показать в соответствии с данными работы [291], что в этом приближении будут справедливы следующие взаимосвязи:

1) $i(j) = 2, 3, \ldots, l;\ j(i) = 1$:

$$\gamma_A^\infty = \exp\left(\frac{\omega_{A-B}}{RT}\right), \tag{VIII. 102}$$

$$\gamma_B^\infty = \exp\left[\frac{\omega_{A-B}}{RT}\right]\left\{1 - [1 + K^L \exp\left(\frac{\omega_{A-AB} - \omega_{A-B}}{RT}\right)]^{-1}\right\}, \tag{VIII. 103}$$

$$K^L \exp\left(\frac{\omega_{A-AB}}{RT}\right) = \frac{\gamma_A^\infty \gamma_B^\infty}{\gamma_A^\infty - \gamma_B^\infty}, \tag{VIII. 104}$$

$$K^L \exp\left(\frac{\omega_{A-AB}}{RT}\right) = \exp\left[\frac{1 + x_A}{x_{A_iB}} \ln \gamma_A + \right.$$

$$\left. + \frac{x_B}{x_{A_iB}}\left(\ln \gamma_B - \frac{\omega_{A-B}}{RT}\right) + \ln \frac{a^i_A a_B}{x_{A_iB}}\right]; \tag{VIII. 105}$$

2) $i = 1,\ j = 1$:

$$\gamma_A^\infty = \gamma_B^\infty = \exp\left[\frac{\omega_{A-B}}{RT}\right]\left\{1 - [1 + \right.$$

$$\left. + K^L \exp\left(\frac{\omega_{A-AB} - \omega_{A-B}}{RT}\right)]^{-1}\right\}, \tag{VIII. 106}$$

$$K \exp\left(\frac{\omega_{A-AB}}{RT}\right) = \frac{\gamma_B^\infty}{1 - \gamma_B^\infty \exp(-\omega_{A\ \ B}/RT)}, \tag{VIII. 107}$$

$$x_{AB} = \frac{\ln(\gamma_B/\gamma_A)_{x=0,5}}{\ln\left[\dfrac{\gamma_A^{\infty}}{\gamma_B^{\infty}} \cdot \dfrac{1 - \gamma_B^{\infty}\exp(-\omega_{A-B}/RT)}{1 - \gamma_A^{\infty}\exp(-\omega_{A-B}/RT)}\right]} . \qquad \text{(VIII. 108)}$$

Решение приведенных здесь систем уравнений позволяет оценить значения K^L и параметров межчастичного взаимодействия в растворе на основании предельных значений коэффициентов активности компонентов и значений γ_A и γ_B в какой-либо одной точке, например, стехиометрического состава.

Если в растворе одновременно образуются два ассоциата типа A_iB и AB, то, проанализировав выражения для коэффициентов активности компонентов в идеальном ассоциированном растворе, можем записать

$$\gamma_A^{\infty} = K^L_{AB}/(K^L_{AB} + 1), \qquad \text{(VIII. 109)}$$

$$\gamma_B^{\infty} = \frac{K^L_{AB}\, K^L_{A_iB}}{K^L_{AB} + K^L_{A_iB} + K^L_{AB}\, K^L_{A_iB}} . \qquad \text{(VIII. 110)}$$

На основе этих выражений окончательно получим

$$K^L_{AB} = \gamma_A^{\infty}/(1 - \gamma_A^{\infty}), \qquad \text{(VIII. 111)}$$

$$K^L_{A_iB} = K^L_{AB_j} = \gamma_A^{\infty}\gamma_B^{\infty}/(\gamma_A^{\infty} - \gamma_B^{\infty}). \qquad \text{(VIII. 112)}$$

Проиллюстрируем описанный выше способ определения константы равновесия реакции (VIII. 79) на примере системы Ga – Sb, ограничившись моделью идеального ассоциированного раствора. Нами были определены коэффициенты активности компонентов в этой системе

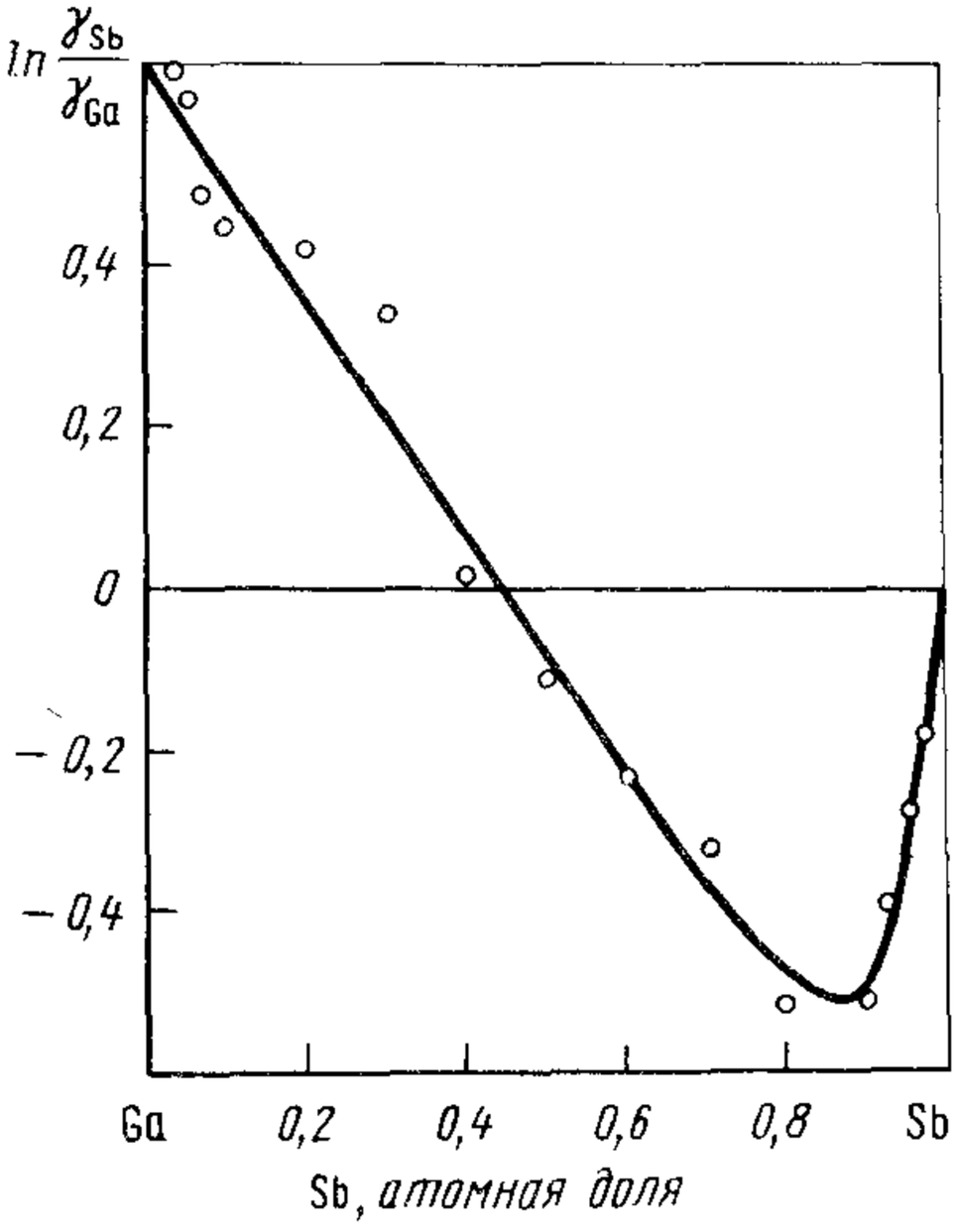


Рис. 81. Зависимость $\ln(\gamma_{Ga}/\gamma_{Sb}) \sim f(x_{Ge})$ в системе Ga–Sb при 1073 К (к нахождению предельных значений коэффициентов активности компонентов в бинарной системе)

на основе экспериментальных значений равновесных электродных потенциалов высокотемпературного гальванического элемента вида

$$Mo, C \mid Ga_{ж}, Ga_2O_{3\ тв} \mid ZrO_2 + 17\,\%\ Y_2O_3 \mid Ga_x Sb_{1-x\ ж},$$

$$Ga_2O_{3\ тв} \mid C, Mo.$$

Методика исследования рассмотрена в работе [432]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [433].

Предельные значения активностей находили построением графика $\ln(\gamma_{Ga}/\gamma_{Sb}) \sim f(x_{Ga})$, экстраполируя который на граничные концентрации $x_{Ga} = 0$ и $x_{Ga} = 1$, получили значения логарифмов предельных коэффициентов активности галлия и сурьмы. Результаты построения указанного графика представлены на рис. 81.

Используя формулы (VIII. 101), рассчитали значения константы диссоциации антимонида галлия. На основе полученного результата оценили значение степени диссоциации этого соединения в жидкой фазе при температуре 1073 К, которое было принято равным 0,56. Полученное описанным путем значение степени диссоциации существенно превышает величину, найденную на основе анализа кривизны ликвидуса. Причиной расхождения может быть прежде всего то, что в данном случае равновесие типа (VIII. 79) рассматривается не в точке плавления, а при более высокой температуре. Кроме того, асимметричный характер зависимости $\ln(\gamma_{Ga}/\gamma_{Sb}) \sim f(x_{Ga})$ свидетельствует о том, что модель идеального ассоциированного раствора не адекватно описывает систему Ga – Sb в жидкой фазе во всем диапазоне концентраций.

6. Расчет степени диссоциации соединений на основе исследований волюметрических свойств

Количественная оценка параметров диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений может быть проведена путем детального экспериментального исследования и анализа волюметрических свойств раствора [434, 435].

В основу такой оценки закладывают экспериментальные данные по изучению температурной зависимости плотности расплавов в широком диапазоне концентраций, которые получают с высокой точностью (относительная погрешность измерения плотности металлических и полупроводниковых расплавов термометрическим методом обычно не хуже 0,3 %). Это позволяет при корректном проведении рассматриваемых расчетов получить оценки указанных параметров с хорошей степенью надежности [21, 270, 279, 282, 284, 285].

Проведем анализ волюметрических свойств для модели идеального ассоциированного раствора. В соответствии с положениями теории идеального ассоциированного раствора для интегрального избыточного бруттомольного объема можем записать:

$$v^E = \sum_{i=1}^{k} \Delta V_i^{o}\ n_i, \qquad \text{(VIII. 113)}$$

где v^E – избыточный брутто-мольный объем раствора; ΔV_i^o – изменение объема системы при образовании 1 моля k-того ассоциата; n_i – истинное число молей k-той составляющей в одном брутто-моле раствора; k – общее число ассоциатов в растворе.

Значения n_i различных ассоциатов в растворе, входящие в соотношение (VIII. 113) связаны между собой уравнениями закона действующих масс, который можно представить в различной математической форме, используя соответствующий способ выражения концентраций составляющих раствора.

Если размеры мономерных частиц и ассоциатов в сильной мере различаются между собой, то данный фактор должен определенным образом сказываться на величине констант равновесия K_x химических реакций, выраженных через мольные доли [см. уравнения (V. 165) – (V. 167)] при изменении состава раствора. Этот вопрос на примере частного случая ассоциации по типу второй реакции из формулы (V. 164) подробно проанализирован в работе [287].

Для константы равновесия в бинарной атермической смеси, где протекает реакция указанного типа, в приближении $V'^E = 0$ справедливо равенство:

$$K_{c\,(A_i)} = \frac{n_{A_{i-1}}\, n_{A_1}}{n_{A_i}\, V'} = \frac{N_{A_{i-1}}}{N_{A_i}} \frac{N_{A_1}}{(N_A + r N_B)} \frac{1}{v_A^o}, \qquad \text{(VIII. 114)}$$

где $r = v_B^o/v_A^o$, N_A и N_B – числа молекул компонентов A и B в двухкомпонентном растворе, $N_{A_{i-1}}$, N_{A_1} и N_{A_i} – числа молекул составляющих A_{i-1}, A_1 и A_i соответственно.

Из выражения (VIII. 114) следует, что константа равновесия $K_{c\,(A_i)}$, выраженная через мольно-объемные концентрации $c_k = n_k/V$, с точностью до постоянного множителя $1/v_A^o$ совпадает с константой K_Φ, записанной в приближении модели Флори (см. например [173]), т.е. для атермической смеси $K_{c\,(A_i)} = \text{const}$. При условии $V'^E \neq 0$ константа $K_{c\,(A_i)}$ зависит от состава, но незначительно.

Представленный результат, полученный в работе [287], позволил ее авторам заключить, что при расчете равновесного состава любого ассоциированного раствора, в котором протекают реакции (V. 164), использование константы K_c, выраженной через мольно-объемные концентрации, вместо K_x, записанной через мольные доли, равноценно применению приближения Флори для атермической смеси, которое учитывает различие в размерах молекул, и по этой причине константе K_c следует отдать предпочтение.

Значения n_i для двухкомпонентного ассоциированного раствора заданного брутто-состава можно рассчитать, решая систему уравнений вида

$$K_{x(A_{i_k} B_{j_k})} = \frac{n_{A_1}^{i_k}\, n_{B_1}^{j_k}}{n_{A_{i_k} B_{j_k}}\, n^{i_k + j_k - 1}}, \qquad \text{(VIII. 115)}$$

$$K_{x(A_i)} = \frac{n_{A_{i-1}}\, n_{A_1}}{n_{A_i}\, n}, \qquad \text{(VIII. 116)}$$

$$K_{x(B_j)} = \frac{n_{B_{j-1}}\, n_{B_1}}{n_{B_j}\, n}, \qquad \text{(VIII. 117)}$$

или

$$K_{c(A_{i_k} B_{j_k})} = \frac{n_{A_1}^{i_k}\, n_{B_1}^{j_k}}{n_{A_{i_k} B_{j_k}}\, V^{(i_k + j_k - 1)}}, \qquad \text{(VIII. 118)}$$

$$K_{c(A_i)} = \frac{n_{A_{i-1}}\, n_{A_1}}{n_{A_i}\, V'}, \qquad \text{(VIII. 119)}$$

$$K_{c(B_j)} = \frac{n_{B_{j-1}}\, n_{B_1}}{n_{B_j}\, V'}. \qquad \text{(VIII. 120)}$$

совместно с двумя уравнениями, выражающими условия сохранения масс компонентов:

$$n_{A_1} = (1 - x_B) - \sum_k i_k\, n_{A_{i_k} B_{j_k}} - \sum_l i_l\, n_{A_{i_l}}, \qquad \text{(VIII. 121)}$$

$$n_{B_1} = x_B - \sum_k j_k\, n_{A_{i_k} B_{j_k}} - \sum_l j_l\, n_{B_{j_l}}. \qquad \text{(VIII. 122)}$$

В конечном итоге рассматриваемая задача сводится к нахождению значений неизвестных ΔV_k° и K_x или K_c, входящих в неявной форме в соотношение (VIII. 113), каким-либо численным методом.

Другой подход, учитывающий не только различия в размерах частиц, но также их неидеальное поведение, возможен на основе модели регулярного атермального ассоциированного раствора [436]. В соответствии с выражениями (V. 51), (V. 229) и (V. 238) для рассматриваемого случая протекания процесса (VIII. 68) можем записать:

$$G^M = n_{A_m B_n}\, \Delta G^{\circ} + RT [\, n_{A_1} \ln n_{A_1} + n_{B_1} \ln n_{B_1} +$$

$$+ n_{A_m B_n} \ln (m + n)\, n_{A_m B_n}] + \sum_i \sum_j \frac{n_i n_j}{\tilde{n}}\, \omega_{ij}. \qquad \text{(VIII. 123)}$$

Дифференцируя это выражение по давлению, получим следующее уравнение для величины избыточного брутто-мольного объема бинарной смеси

$$V^E = n_{A_m B_n}\, \Delta V^{\circ} + \sum_i \sum_j \frac{n_i n_j}{\tilde{n}}\, \omega'_{ij}. \qquad \text{(VIII. 124)}$$

В выражениях (VIII. 123) и (VIII. 124) ΔG° — изменение энергии Гиббса при диссоциации одного моля соединения $A_m B_N$; ω_{ij} — параметр межчастичного взаимодействия. ω'_{ij} — его производная по дав-

лению. Искомые параметры модели раствора обычно определяют, минимизируя функционал

$$SQ = \sum_{i}^{N} (v^{E}_{i,\ \text{эксп}} - v^{E}_{i,\ \text{теор}})^2, \qquad \text{(VIII. 125)}$$

где v^{E}_{i} – экспериментально измеряемый интегральный избыточный брутто-мольный объем раствора в i-том эксперименте, $v^{E}_{i,\ \text{теор}}$ – его теоретический аналог.

Для иллюстрации изложенного метода расчета параметров ассоциированных равновесий на основе объемных свойств нами было проведено специальное исследование температурной зависимости плотности расплавов различного состава в системе Ga – Sb. Плотность расплавов в указанной системе исследовали термометрическим методом [437].

На рис. 82 представлена изотерма избыточных интегральных брутто-мольных объемов в системе Ga – Sb, отвечающая температуре плавления антимонида галлия, построенная на основании результатов экспериментального исследования политерм плотности расплавов различного состава в этой системе.

Представленная на рис. 82 зависимость $v^{E} = f(x)$ была проанализирована нами на основе модели идеального ассоциированного раствора с учетом одного ассоциата GaSb в соответствии с реакцией

$$\text{GaSb} \rightleftharpoons \text{Ga} + \text{Sb}\,. \qquad \text{(VIII. 126)}$$

По формуле

$$\alpha_{A_mB_n} = (x^{*}_{A_mB_n} - n_{A_mB_n})/x^{*}_{A_mB_n} \qquad \text{(VIII. 127)}$$

на основе полученных результатов была оценена степень диссоциации $\alpha_{A_mB_n}$ конгруэнтно плавящегося антимонида галлия в растворе, где $x^{*}_{A_mB_n}$ – брутто-мольная доля соединения A_mB_n, $n_{A_mB_n}$ – число истинных молей A_mB_n в одном брутто-моле раствора.

Величины параметров $\Delta V^{o}_{\text{GaSb}}$ и α, рассчитанные на основе волюметрических свойств при температуре плавления антимонида галлия для системы Ga – Sb из минимального значения целевой функции

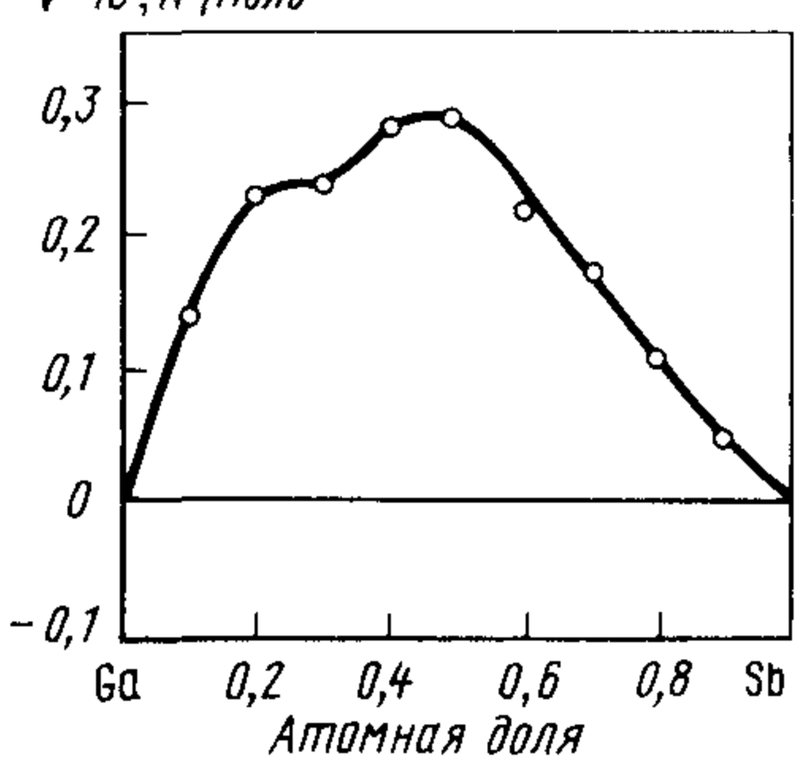


Рис. 82. Концентрационная зависимость избыточного мольного объема расплавов в системе Ga–Sb при температуре плавления антимонида галлия

(VIII. 125), где теоретическое значение $\nu_{i,\,\text{теор}}^{E}$ оценивается по формуле (VIII. 113), были следующие:

$$\Delta V^{o}_{GaSb} = 0{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}; \quad \alpha_x = 0{,}3; \quad \alpha_c = 0{,}16.$$

Нижние индексы "x" и "c" указывают на способ выражения концентрации при записи закона действующих масс реакции (VIII. 126).

Сопоставление параметра α в точке плавления GaSb, определенного на основе прецизионного исследования кривизны ликвидуса вблизи стехиометрического состава этого соединения в системе Ga – Sb по методике, подробно описанной в предыдущих разделах этой главы, показало хорошее согласие с результатом, рассчитанным на основе константы K_c.

Взаимосвязь радиуса кривизны со степенью диссоциации, положенная в основу вывода (VIII. 25), показывает, что она вытекает из однозначной взаимосвязи химического потенциала компонента с его мольной долей в растворе. Следовательно, значение α_0^L, рассчитываемое по этой формуле, не зависит от того, каким способом выражаются концентрации при записи закона действующих масс, и может рассматриваться как опорное.

Таким образом, расчет степени диссоциации GaSb с использованием константы K_c дает результаты хорошо согласующиеся с экспериментом, а использование константы K_x приводит к существенно завышенным результатам. На основании этого можно заключить, что константа K_c реакции (VIII. 126), по-видимому, сохраняет постоянное значение в широком интервале концентраций в отличие от K_x, которая зависит от состава. Очевидно, различие в размерах мономерных частиц и ассоциатов в расплавах системы Ga – Sb является одной из причин отклонения их свойств от соответствующих значений, предсказываемых на основе модели идеального ассоциированного раствора.

7. Оценка степени диссоциации химических соединений в точке плавления на основе формально-математических моделей растворов

Расчет степени диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения, если известен радиус кривизны ликвидуса в точке его плавления, как было показано выше, затруднений не вызывает. Однако ограниченность такого подхода определяется необходимостью детально экспериментально исследовать кривую ликвидуса, особенно в окрестности соединения A_mB_n, что не всегда возможно. Этого можно избежать, если записать вторую производную энергии Гиббса раствора по концентрации в виде параметрического уравнения и установить конкретные выражения для параметров диссоциации в соответствии с принимаемой моделью.

Такой подход был развит нами в работах [372, 373, 389, 390, 438 – 441] и подкреплен сравнением с экспериментальной оценкой радиуса кривизны на ряде конкретных систем, включающих соединения типа

AB и A_mB_n. Рассмотрим оценку параметров диссоциации химических конгруэнтно плавящихся соединений в обобщенном виде.

Из сравнения уравнений (VIII. 30) и (VIII. 36) следует, что степень диссоциации соединения A_mB_n в жидкой фазе связана со второй производной энергии Гиббса по концентрации следующим выражением:

$$\alpha_0^L = \frac{(m+n)^2}{mn} \frac{RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}{(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T}} . \qquad \text{(VIII. 128)}$$

Представим уравнения, описывающие зависимость $(\partial^2 g/\partial x_2^2)_{p,\,T}$ от параметров состояния, которые можно получить разложением функции $g^E \sim f(x,\,T)$ в различного рода математические ряды. В общем случае после двойного дифференцирования по концентрации функции g с учетом выражений для $g^E(x,\,T)$, приведенных в гл. V, можем записать для рядов Маргулеса

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1-x_B)} + \sum_{n=0}^{N-1}(n+1)(n+$$

$$+ 2)\,[q_{n+1}(T) - q_n(T)]\,x_B^n , \qquad \text{(VIII. 129)}$$

для полиномов Редлиха – Кистера

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1-x_B)} + \sum_{n=0}^{N-1}(n+1)(n+$$

$$+ 2)\,[q_{n+2}(T) - q_n(T)]\,(1-2x_B)^n , \qquad \text{(VIII. 130)}$$

для полиномов Лежандра

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1-x_B)} + \left\{\sum_{n=0}^{N-1}[-(n+1)(n+\right.$$

$$\left. + 2)\,q_n(T) - 2(2n+1)\sum_{k=1}^{n'=n+k} q_{n+2k}(T)\right\} P_n(x_B) , \qquad \text{(VIII. 131)}$$

где коэффициенты $q(T)$ зависят от температуры по уравнению типа (V. 161).

На основе формул (VIII. 129) – (VIII. 131) с точностью до третьего слагаемого получим соответственно следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1-x_B)} - 2\left\{q_0(T) - q_1(T) + \right.$$

$$\left. + 3\,[q_1(T) - q_2(T)]\,x_B + 6\,q_2(T)\,x_B^2\right\} , \qquad \text{(VIII. 132)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1-x_B)} - 2\left\{q_0(T) - q_2(T) + \right.$$

$$\left. + 3\,q_1(T)(1-2x_B) + 4\,q_2(T)(1-2x_B)^2\right\} , \qquad \text{(VIII. 133)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{RT}{x_B(1 - x_B)} - 2\left\{q_0(T) + q_2(T) + \right.$$

$$\left. + 3\,q_1(T)(2\,x_B - 1) + 6\,q_2(T)(6\,x_B^2 - 6\,x_B + 1)\right\}. \qquad \text{(VIII. 134)}$$

Для точки максимума, когда $x_B = n/(m + n)$, согласно уравнениям (VIII. 132) – (VIII. 134) можем записать:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{(m+n)^2}{mn}\left\{RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - \frac{2mn}{(m+n)^2} \times \right.$$

$$\times \left[q_0(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + \frac{2n - m}{m + n}\,q_1(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + \right.$$

$$\left.\left. + \frac{3n(n - m)}{(m + n)^2}\,q_2(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})\right]\right\}, \qquad \text{(VIII. 135)}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{(m+n)^2}{mn}\left\{RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - \frac{2\,mn}{(m+n)^2}[q_0(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + \right.$$

$$\left. + 3\left(\frac{m - n}{m + n}\right)q_1(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + 4\left(\frac{m - n}{m + n}\right)^2 q_2(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})]\right\}, \qquad \text{(VIII. 136)}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{(m+n)^2}{mn}\left\{RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - \frac{2mn}{(m+n)^2}[q_0(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + \right.$$

$$\left. + 3\left(\frac{n - m}{m + n}\right)q_1(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) + 6\left(\frac{n - m}{m + n}\right)^2 q_2(T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})]\right\}. \qquad \text{(VIII. 137)}$$

Подставляя формулы (VIII. 135) – (VIII. 137) в уравнение (VIII. 128), получим конкретные соотношения для степени диссоциации соединения A_mB_n выраженные через коэффициенты приведенных выше аппроксимационных полиномов.

Так, допуская линейную зависимость параметров $q_n(T)$ от температуры, в уравнении (VIII. 136) будем иметь

$$\alpha_0^L = RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n}\left\{RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - 2\,\frac{mn}{(m+n)^2}[q_0 - \right.$$

$$- q_{01}\,T^{\circ}_{m,\,A_mB_n} + \frac{2n - m}{m + n}\,(q_1 - q_{11}\,T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}) +$$

$$\left.\left. + \frac{3n\,(n - m)}{(m + n)^2}(q_2 - q_{21}\,T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})]\right\}^{-1}. \qquad \text{(VIII. 138)}$$

Приравнивая нулю коэффициенты $q_n(T)$, на основании этого уравнения можно прийти к уравнениям для степени диссоциации в моделях субрегулярного, квазирегулярного и строго регулярного растворов.

Так, в модели субрегулярного раствора, учитывающей темпера-

турную зависимость энергии взаимообмена, предполагается ее линейная зависимость от концентрации и, следовательно,

$$q_2 = 0; \quad q_{21} = 0. \tag{VIII. 139}$$

В соответствии с этим для данной модели

$$\alpha_0^L = RT^{\circ}_{m, A_mB_n} \left\{ RT^{\circ}_{m, A_mB_n} - \frac{2mn}{(m+n)^2} [q_0 - \right.$$

$$\left. - q_{01} T^{\circ}_{m, A_mB_n} + \frac{2n-m}{m+n} (q_1 - q_{11} T^{\circ}_{m, A_mB_n})] \right\}^{-1}. \tag{VIII. 140}$$

В квазирегулярном растворе допускается независимость энергии взаимообмена от концентрации и, следовательно, помимо условия (VIII. 139), вводятся условия:

$$q_1 = 0; \quad q_{11} = 0. \tag{VIII. 141}$$

Тогда из уравнения (VIII. 138) получим

$$\alpha_0^L = RT^{\circ}_{m, A_mB_n} [RT^{\circ}_{m, A_mB_n} - \frac{2mn}{(m+n)^2} (q_0 -$$

$$- q_{01} T^{\circ}_{m, A_mB_n})]^{-1}. \tag{VIII. 142}$$

Наконец, в модели строго регулярного раствора отсутствует также и температурная зависимость энергии взаимообмена ($q_{01} = 0$) и, следовательно,

$$\alpha_0^L = RT^{\circ}_{m, A_mB_n} [RT^{\circ}_{m, A_mB_n} - \frac{2mnq_0}{(m+n)^2}]^{-1}. \tag{VIII. 143}$$

Для соединения типа AB уравнения (VIII. 138), (VIII. 140), (VIII. 142) и (VIII. 143) принимают вид:

$$\alpha_0^L = \frac{4RT^{\circ}_{m, AB}}{T^{\circ}_{m, AB}(4R + 2q_{01} + q_{11}) - (2q_0 + q_1)}, \tag{VIII. 144}$$

$$\alpha_0^L = \frac{2RT^{\circ}_{m, AB}}{T^{\circ}_{m, AB}(2R + q_{01}) - q_0}, \tag{VIII. 145}$$

$$\alpha_0^L = 2RT^{\circ}_{m, AB} / (2RT^{\circ}_{m, AB} - q_0). \tag{VIII. 146}$$

В простейшем случае соединения AB для шестипараметрической модели и модели субрегулярного раствора степень диссоциации описывается одним и тем же уравнением вида (VIII. 144), что определяется известной концентрационной симметричностью соединений этого типа.

Из выражений (VIII. 136) и (VIII. 137) следует, что в случае соединений типа AB значение второй производной энергии Гиббса по концентрации для любой модели будет определяться лишь первым коэффициентом разложения функции $G^E(T, x)$, который, как правило, оценивается с наибольшей точностью. В этом заключается преимущество использования ортогональных полиномов для решения рассматривае-

мой задачи по сравнению с простым степенным рядом в случае применения сложных моделей.

В.А. Ротенберг с соавторами [309] дифференцированием уравнения кривой ликвидуса получил выражение, близкое по виду к (VIII. 146). Оно отличается от формулы (VIII. 146) отсутствием двойки в числителе. Данное расхождение связано с использованием уравнения Млодзеевского, в которое входит дифференциальная мольная теплота образования фазы, равная по величине половине теплоты плавления соединения AB, что не было принято во внимание авторами работы [309], тогда как в нашем случае это учтено.

Говоря об оценке степени диссоциации соединений типа A_mB_n и AB с помощью уравнений (VIII. 143) и (VIII. 146) уместно отметить следующее. Эти формулы записаны для строго регулярного раствора, в котором предполагается полная диссоциация соединения. В итоге налицо противоречие. С одной стороны, применяемая модель допускает полную диссоциацию, с другой стороны по этой модели рассчитывают степень диссоциации, т.е. предполагается частичная диссоциация. Чтобы разрешить это противоречие, обратимся вновь к получению цепочки уравнений (VIII. 138) – (VIII. 146). Эти уравнения были выведены на основе использования шестипараметрической модели, включающей параметры q_0, q_{01}, q_1, q_{11}, q_2 и q_{21}, связанные с характером межатомного взаимодействия, но не имеющие ясного физического смысла, как например, энергия взаимообмена в модели строго регулярного раствора. Поэтому если говорить о приложении модели строго регулярного раствора к системам с частично диссоциированными соединениями, то очевидно, что это можно сделать лишь формально, поскольку физический смысл, который вкладывается в понятие энергии взаимообмена и предполагает наличие лишь слабых сил межмолекулярного взаимодействия (типа ван-дер-ваальсовых), в данном случае утрачивается. В этой связи q_0 следует рассматривать как один из формальных параметров, который не имеет физического смысла энергии смешения, как в модели строго регулярного раствора, применяемой к системам без промежуточных фаз.

Иными словами, модель строго регулярного раствора в понимании ее как физической модели строения раствора в принципе не может быть применена к системам с частично диссоциированными конгруэнтно плавящимися соединениями. Поэтому приложение этой модели к указанным системам носит вполне формальный характер, а параметр q_0 включает в себя все виды взаимодействий в растворе как слабых, так и сильных. Следовательно, по отношению к системам с химическими соединениями можно говорить лишь о математическом выражении кривых фазовых равновесий, а не об описании строения растворов в данном приближении.

В соответствии с изложенным уравнение Виланда и его аналоги для соединений A_mB_n, если исключить случай полной диссоциации, дают

возможность определить некий эффективный параметр q_0, который можно использовать в соответствующих расчетах.

Таким образом, отмеченное выше противоречие разрешается. Это было важно отметить, потому что в некоторых работах [442, 443] применение формального аппарата теории регулярных растворов к системам с частично диссоциированными соединениями понимается в буквальном смысле, т.е. расценивается как использование строгой физической модели.

Кроме того, авторы работ [442, 443], рассматривая проблему диссоциации в терминах теории упорядочения и разупорядочения, имеющей, в основном структурный смысл, отождествляют степень разупорядочения со степенью диссоциации, что, естественно, неверно, так как расплавы частично диссоциированных соединений могут отличаться самой разной степенью структурного разупорядочения, не связанной со степенью диссоциации.

Рассмотрим [440] возможность оценки степени диссоциации соединений A_mB_n с привлечением одного из наиболее формальных подходов к описанию поведения растворов, развитого в работах Крупковского (см. [117]).

По Крупковскому, можем записать

$$(\partial^2 g/\partial x_B^2)_{p,\,T} = R\,T/[x_B(1 - x_B)] - k\,q(T)(1 - x_B)^{k-2}. \quad \text{(VIII. 147)}$$

Для точки максимума выражение (VIII. 147) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)_{p,\,T} = \frac{(m+n)^k\,RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - kq(T)m^{k-1}\,n}{(m+n)^{k-2}\,mn}. \quad \text{(VIII. 148)}$$

Подставляя выражение (VIII. 148) в (VIII. 128), получим

$$\alpha_0^L = \frac{(m+n)^k\,RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}{(m+n)^k\,RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - kq(T)m^{k-1}\,n}. \quad \text{(VIII. 149)}$$

Аналогично для противоположного вида асимметрии кривой ликвидуса имеем

$$\alpha_0^L = \frac{(m+n)^{k+1}\,RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}{(m+n)^{k+1}\,RT^{\circ}_{m,\,A_mB_n} - kq(T)n^{k-1}\,m^2}. \quad \text{(VIII. 150)}$$

Уравнения (VIII. 138) – (VIII. 146), а также (VIII. 149) и (VIII. 150) выведены для случая, когда максимум на кривой плавкости отвечает стехиометрическому составу. Однако, как отмечалось при рассмотрении классификации соединений по Н.С. Курнакову, при значительных степенях диссоциации максимум на кривой плавкости заметно сдвигается. Выше мы показали возможность учета сдвига максимума при оценке параметров диссоциации в общем виде. Проиллюстрируем эту возможность при использовании модельных представлений. Для простоты ограничимся моделью строго регулярного раствора в системе с конгруэнтно плавящимся соединением типа AB [444]. Имеем

$$(\partial G/\partial c)_{p,\,T} = (\mu_B^{\circ} - \mu_A^{\circ}) + RT \ln [c/(1-c)] + (1-2c)\,\omega_0, \qquad \text{(VIII. 151)}$$

где

$$c \equiv x_B^L \equiv x_B^S . \qquad \text{(VIII. 152)}$$

Из уравнений (VIII. 151) и условия фазового равновесия, полагая

$$c = 1/2 + \delta , \qquad \text{(VIII. 153)}$$

получим

$$\delta = \frac{(\mu_A^{\circ L} - \mu_A^{\circ S}) - (\mu_B^{\circ L} - \mu_B^{\circ S})}{2(q_o^S - q_o^L)} . \qquad \text{(VIII. 154)}$$

Если разность химических потенциалов в числителе уравнения (VIII. 154) выразить через соответствующие коэффициенты распределения компонентов A и B, между твердой и жидкой фазами, то будем иметь

$$\delta = \frac{RT \ln(K_A/K_B)}{2\,(q_o^S - q_o^L)} . \qquad \text{(VIII. 155)}$$

Если указанные разности выразить через теплоты и температуры плавления компонентов, то найдем

$$\delta = \frac{\Delta H_{m,\,A}^{\circ}[(T_{\max}/T_{m,\,A}^{\circ}) - 1] - \Delta H_{m,\,AB}^{\circ}[(T_{\max}/T_{m,\,B}^{\circ}) - 1]}{2(q_o^S - q_o^L)} \qquad \text{(VIII. 156)}$$

Уравнения (VIII. 154) – (VIII. 156) характеризуют величину отклонения от стехиометрии соединений типа AB в системах с регулярными растворами. В этих выражениях трудно определить q_0^S. Однако переходя к оценке степени диссоциации, этот параметр можно исключить. Запишем выражение для отношения радиусов кривизны ликвидуса и солидуса в точке максимума вида:

$$\frac{\rho_{max}^L}{\rho_{\max}^S} = \frac{(K^L + 4\delta^2)(K^S + 1)}{(K^S + 4\delta^2)(K^L + 1)} . \qquad \text{(VIII. 157)}$$

Из этого уравнения получим

$$\left(\frac{K^S + 4\delta^2}{K^S + 1}\right)^{1/2} \left(\frac{K^L + 4\delta^2}{K^L + 1}\,\frac{\rho_{\max}^S}{\rho_{\max}^L}\right)^{1/2} . \qquad \text{(VIII. 158)}$$

Выражение для радиуса кривизны кривой ликвидуса с учетом уравнения (VIII. 158) приобретет вид

$$\rho_{\max}^L = -\frac{\bar{q}^{S\to L}}{4RT_{\max}^2}(1 - 4\delta^2)\frac{[(K^L + 4\delta^2)/(K^L + 1)]^{1/2}}{1 - (\rho_{\max}^S/\rho_{\max}^L)^{1/2}} . \qquad \text{(VIII. 159)}$$

Выразим радус кривизны ликвидуса через параметр ω_0 при наличии сдвига максимума относительно стехиометрического состава. Для

этого необходимо записать выражения для второй производной энергии Гиббса по концентрации в принятом приближении.

Для строго регулярного раствора найдем

$$(\partial^2 g/\partial x_B^2)^{\circ}_{p,\,T} = RT_{\max}/[c(1-c)] - 2\omega_0 \qquad \text{(VIII. 160)}$$

или, подставляя значение c из выражения (VIII. 153),

$$(\partial^2 g/\partial x_B^2)^{\circ}_{p,\,T} = RT_{\max}/(1-4\delta^2) - 2\omega_0. \qquad \text{(VIII. 161)}$$

Подставляя эту формулу в уравнение (VIII. 19), получим

$$\rho^L_{\max} = -\frac{\bar{q}^{S\to L}}{2T_{\max}} \frac{2RT_{\max} - q_0^S(1-4\delta^2)}{(q_0^S - q_0^L)[2RT_{\max} - q_0^L(1-4\delta^2)]}. \qquad \text{(VIII. 162)}$$

Разделив выражение (VIII. 18) на (VIII. 19) при учете уравнения (VIII. 161) будем иметь

$$\left(\frac{\rho^S_{\max}}{\rho^L_{\max}}\right)^{1/2} = \frac{2RT_{\max} - q_0^L(1-4\delta^2)}{2RT_{\max} - q_0^S(1-4\delta^2)} \qquad \text{(VIII. 163)}$$

или, вычитая из единицы левую и правую части уравнения (VIII. 163),

$$1 - \left(\frac{\rho^S_{\max}}{\rho^L_{\max}}\right)^{1/2} = \frac{(q_0^L - q_0^S)(1-\delta^2)}{2RT_{\max} - \omega^S(1-4\delta^2)}. \qquad \text{(VIII. 164)}$$

Сравнивая уравнения (VIII. 159) и (VIII. 162) и учитывая соотношение (VIII. 164), можно показать, что

$$[(K^L + 4\delta^2)/(K^L + 1)]^{1/2} = 2RT_{\max}/[2RT_{\max} - q_0^L(1-4\delta^2)] \qquad \text{(VIII. 165)}$$

или, приняв

$$\left\{2RT_{\max}/[2RT_{\max} - q_0^L(1-4\delta^2)]\right\}^2 = M, \qquad \text{(VIII. 166)}$$

на основе формулы (VIII. 165) найдем выражение для расчета степени диссоциации соединения AB в строго регулярном растворе с учетом сдвига максимума относительно стехиометрии

$$\alpha_0^L = \sqrt{(M - 4\delta^2)/(1-4\delta^2)}. \qquad \text{(VIII. 167)}$$

В полученном выражении учтено также поведение твердой фазы, поскольку, во-первых, в исходное уравнение сдвига максимума входил энергетический параметр взаимодействия в твердом состоянии (q_0^S), а, во-вторых, сам сдвиг максимумов предполагает диссоциацию соединений в твердом состоянии.

Отметим также, что полученные для строго регулярных растворов выражения, описывающие диссоциацию соединений AB при сдвиге максимума, можно обобщить на случай диссоциации соединения любой сложности, привлекая другие модели вплоть до шестипараметрической. Использование того или иного аппарата для расчета определяется обосно-

ванным выбором модели раствора. Привлечение квазирегулярной, субрегулярной и шестипараметрической моделей при одновременном учете сдвига максимума приводит лишь к постепенному усложнению формул, однако принципиально ничего нового не дает. Поэтому сдвиг максимума на кривой плавкости конгруэнтно плавящегося соединения учитывается нами только в строго регулярных растворах для соединений AB и в других приближениях для более сложных соединений здесь не рассматривается.

Из реальных практически важных полупроводниковых систем в двух (Ga – Sb и Ge – Te) наблюдаются, хотя и незначительные, но достаточно заметные отклонения максимума на диаграммах плавкости от стехиометрии. Пользуясь уравнениями (VIII. 166) и (VIII. 167), мы рассчитали для них значения константы и степени диссоциации с учетом сдвига максимума от стехиометрии. Результаты расчетов приведены ниже:

	Ga – Sb	Ge – Te
T_{max}, К	978	998
δ, % (ат.)	0,032	0,056
q^L, кДж/моль	–159	–109
$K^L \cdot 10^2$	0,88	1,69
α^L	0,09	0,13

Сравнивая полученные с учетом сдвига максимума от стехиометрии параметры диссоциации антимонида галлия с рассчитанными ранее (см. табл. 13) при условиях $K^S = 0$ и $\delta = 0$, можно отметить не существенные, но вполне определенные расхождения.

Полученный результат свидетельствует о том, что столь незначительные, как в рассмотренных системах, отклонения максимума от стехиометрии несущественно влияют на параметры диссоциации, однако это влияние будет заметно возрастать с ростом величины δ.

Значения константы и степени диссоциации теллурида германия, полученные в данной работе впервые, качественно согласуются с данными физико-химического анализа этой системы в жидкой фазе [17].

8. Изменение степени диссоциации соединения вдоль кривой ликвидуса

Выше нами (см. третий раздел данной главы) с привлечением модели идеального ассоциированного раствора был разработан метод расчета температурной зависимости константы диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений в жидкой фазе на основе данных по радиусу кривизны ликвидуса в точке плавления. Предложенная методика использована для выяснения поведения соединения A_mB_n в жидких бинарных растворах $A - B$ при одновременном изменении концентрации и температуры в пределах указанной модели. Кроме того, развивается общий подход к анализу поведения соединений A_mB_n в растворах $A - B$ вдоль кривой ликвидуса, в основу которого положен способ оценки параметров диссоциации соединений и постоянных, связанных с межчастичным взаимодействием в растворе, на основе экс-

периментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам растворов [445].

Представим реакцию диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n в растворе в виде уравнения (VIII. 68). В общем случае для неидеального ассоциированного раствора константу равновесия этого процесса можно представить в виде выражения

$$K = \frac{(nx_1 - mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n-1}(1 - P)} \cdot \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n}{\gamma_{A_mB_n}}, \qquad \text{(VIII. 168)}$$

где x_i – аналитическая мольная доля компонента i в растворе γ_A, γ_B, $\gamma_{A_mB_n}$ – коэффициенты активности мономеров A, B и ассоциатов A_mB_n в растворе соответственно, P – суммарная доля мономерных частиц в растворе, определяемая соотношением:

$$P = \frac{n_A + n_B}{n_1 + n_2} = \frac{1 - x_{A_mB_n}}{1 + (m + n - 1)x_{A_mB_n}}. \qquad \text{(VIII. 169)}$$

Очевидно, что для раствора стехиометрического состава величина P тождественно равна степени диссоциации α соединения A_mB_n. В уравнении (VIII. 169) $(n_A + n_B)$ – общее число мономерных частиц A и B в растворе; n_1 и n_2 – число аналитических молей первого и второго компонентов в растворе соответственно; $x_{A_mB_n}$ – мольная доля ассоциатов A_mB_n в растворе.

Для бинарного простого соединения выражение (VIII. 168) преобразуется к виду:

$$K = \frac{P^2 \quad (x_1 - x_2)^2}{1 \quad P^2} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A_mB_n}}. \qquad \text{(VIII. 170)}$$

Отсюда следует, что при $m = n = 1$

$$P = [1 \quad 4x_1x_2/(1 + K_x)]^{1/2}, \qquad \text{(VIII. 171)}$$

где K_x – кажущаяся константа, зависящая от концентрации

$$K_x = K(\gamma_{AB}/\gamma_A \gamma_B). \qquad \text{(VIII. 172)}$$

Температурная зависимость K может быть представлена в форме (VIII. 79).

Значение степени диссоциации соединения A_mB_n в растворе, согласно определению этой величины, можно рассчитать для растворов, более богатых компонентов A по сравнению с составом соединения по формуле

$$\alpha = (mx_2 - nx_1 + nP)/(m + n)x_2, \qquad \text{(VIII. 173)}$$

для растворов, более богатых компонентов B по сравнению с составом соединения по формуле

$$\alpha = (nx_1 - mx_2 + mP)/(m + n)x_1. \qquad \text{(VIII. 174)}$$

Таким образом, зная параметр P, с помощью выражений (VIII. 173) и (VIII. 174) можно установить характер температурно-концентрационной зависимости степени диссоциации соединения A_mB_n в бинарном растворе $A - B$. Уравнение (VIII. 169), с помощью которого оценивается параметр P, общетермодинамическое, и его конкретное использование определяется выбором модели, для которой записываются выражения для γ_A, γ_B и $\gamma_{A_mB_n}$.

Очевидно, что применение модели идеального ассоциированного раствора исключает возможность выявить влияние физико-химической природы компонентов A и B при разбавлении расплава состава A_mB_n, поскольку в этом случае все $\gamma_i = 1$, и следовательно, кажущаяся константа равновесия реакции диссоциации зависит только от температуры и не зависит от концентрации раствора. В связи с этим целесообразно использовать общий подход к анализу поведения соединения A_mB_n в бинарных раствора $A - B$ при изменении температуры и концентрации вдоль кривой ликвидуса, отвечающей первичной кристаллизации соединения A_mB_n. Для простого соединения AB такая попытка была предпринята в работе [446] на примере PbSe с привлечением модели регулярного ассоциированного раствора и термодинамических данных, полученных методом э.д.с.

Рассмотрим бинарную систему $A - B$ с конгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n, обладающим узкой областью гомогенности (менее 0,01 ат. доли). Предположим, что в жидкой фазе соединение A_mB_n также диссоциирует по схеме (VIII. 68). Так как область гомогенности соединения близка к составу $x_2 = n/(m + n)$, свободную энергию образования ΔG_f^S твердого соединения A_mB_n из жидких компонентов A и B, согласно работе [233], можно приближенно записать в виде

$$\Delta G_f^S = RT \ln a_1^m a_2^n . \qquad \text{(VIII. 175)}$$

С учетом того, что $\Delta G_f^S = f(T)$, для насыщенных жидких растворов, составы которых отвечают точкам пересечения ликвидуса, соответствующего первичной кристаллизации соединения, с линией постоянной температуры, будет справедливо равенство

$$a_1^m a_2^n \approx a_1'^m a_2'^n , \qquad \text{(VIII. 176)}$$

где a_i – активность компонента i в растворе, верхний индекс "штрих" относится к раствору справа от состава соединения.

Поскольку константа равновесия процесса (VIII. 68) зависит только от температуры, для указанных растворов имеем еще одно уравнение

$$K = k' . \qquad \text{(VIII. 177)}$$

Далее запишем уравнения (VIII. 177) и (VIII. 178) через параметр P и коэффициенты активности молекулярных форм, присутствующих в растворе. Согласно работе [4], в неидеальном ассоциированном растворе активность компонента равна активности его мономеров, т.е. для рассматриваемого случая

$$a_1 = x_A \gamma_A, \quad a_2 = x_B \gamma_B . \qquad \text{(VIII. 178)}$$

Отсюда, выразив истинные мольные доли мономеров A и B через параметр P, легко убедиться, что

$$\frac{(nx_1 - mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n}} \gamma_A^m \gamma_B^n =$$

$$= \frac{(nx_1' - mx_2' + mP')^m (mx_2' - nx_1' + nP')^n}{[1 + (m + n - 1)P']^{m+n}} \gamma_A'^m \gamma_B'^n . \qquad \text{(VIII. 179)}$$

На основе соотношений (VIII. 178) с учетом уравнения (VIII. 170) получим

$$\frac{(nx_1 - mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n-1}(1 - P)} \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n}{\gamma_{A_m B_n}} =$$

$$= \frac{(nx_1' - mx_2' + mP')^m (mx_2' - nx_1' + nP')^n}{[1 + (m + n - 1)P'](1 - P')} \frac{\gamma_A'^m \gamma_B'^n}{\gamma'_{A_m B_n}} . \qquad \text{(VIII. 180)}$$

Таким образом, чтобы рассчитать величины P и P' из системы уравнений (VIII. 179) и (VIII. 180), необходимо знать коэффициенты активности мономеров A и B и ассоциата $A_m B_n$ в растворе, которые в каждом конкретном случае оцениваются путем привлечения соответствующей модели.

Один из возможных способов приближенной оценки γ_i в бинарном растворе $A - B$ был рассмотрен в работе [328]. Согласно этой работе коэффициенты активности мономеров A и B в растворе можно приближенно оценить на основе модели регулярного ассоциированного раствора по уравнениям

$$\gamma_A = \exp(\beta x_2^2/RT), \quad \gamma_B = \exp(\beta x_1^2/RT) , \qquad \text{(VIII. 181)}$$

где β – параметр, связанный с межмолекулярным взаимодействием частиц в растворе. Коэффициент активности $\gamma_{A_m B_n}$ получают из соотношения Гиббса – Дюгема. Интегрируя в пределах от $x_2' = n/(m + n)$ до x_2 и используя условие номировки

$$\lim_{x_2 \to n/(m+n)} \gamma_{A_m B_n} = 1, \qquad \text{(VIII. 182)}$$

получим следующее выражение:

$$\gamma_{A_m B_n} = \exp[\beta (n x_1 - m x_2)^2 / (m + n) RT] . \qquad \text{(VIII. 183)}$$

После подстановки выражений (VIII. 181) и (VIII. 183) в (VIII. 180) найдем два уравнения с тремя неизвестными параметрами; P, P', β.

Однако для модели регулярного ассоциированного раствора константа K_x, так же, как и в модели идеального ассоциированного раствора, не зависит от концентрации, т.е. влияние компонентов A и B на

диссоциацию соединения A_mB_n при разбавлении ими расплава A_mB_n одинаково. Очевидно, что в реальных растворах такая картина наблюдается в редких случаях. Учитывая это, разумно предположить, что параметр β в неявной форме зависит от T и x. Тогда в получаемых после указанной подстановки уравнениях будем иметь не три, а четыре неизвестных P, P', β и β':

$$\frac{(nx_1 - mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n}} \exp[\beta(m x_2^2 +$$

$$+ n x_1^2)/RT] = \frac{(nx_1' - mx_2' + mP')^m (mx_2' - nx_1' + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P']^{m+n}} \times$$

$$\times \exp[\beta'(m x_2'^2 + n x_1^2)/RT], \qquad \text{(VIII. 184)}$$

$$\frac{(nx_1 + mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n-1}(1 - P)} \exp\left[\frac{mn}{m+n}\beta/RT\right] =$$

$$= \frac{(nx_1' - mx_2' + mP')^m (mx_2' - nx_1' + nP')^n}{[1 + (m+n-1)P']^{m+n-1}(1 - P')} \exp\left[\frac{mn}{m+n}\beta'/RT\right]. \text{(VIII. 185)}$$

Чтобы рассчитать четыре неизвестных P, P', β и β', помимо выражений (VIII. 184) и (VIII. 185), необходимо иметь еще два уравнения. Эти недостающие уравнения можно составить, привлекая другие термодинамические данные. Располагая данными по давлению насыщенного пара вдоль линии трехфазного равновесия $V \rightleftharpoons L \rightleftharpoons S_{A_mB_n}$ получим два дополнительных уравнения

$$p = p_1^0 \frac{nx_1 - mx_2 + mP}{1 + (m + n - 1)} \exp(\beta x_2^2/RT) +$$

$$+ p_2^0 \frac{mx_2 - nx_1 + nP}{1 + (m + n - 1)P} \exp(\beta x^2/RT), \qquad \text{(VIII. 186)}$$

$$p = p_1^0 \frac{nx_1' - mx_2' + mP'}{1 + (m + n - 1)P'} \exp(\beta x_2'^2/RT) +$$

$$+ p_2^0 \frac{mx_2' - nx_1' + nP'}{1 + (m + n - 1)P'} \exp(\beta x_1'^2/RT), \qquad \text{(VIII. 187)}$$

где p – общее давление насыщенного пара, p_i^0 – давление насыщенного пара i-того компонента.

Используя данные по теплотам смешения в системе $A - B$, можно записать два другие уравнения в виде

$$h^E = \beta\left\{x_1x_2 - (x_1^2 + x_2^2)(1 - P) + (nx_1 - mx_2)^2 \times \right.$$
$$\left. \times [1 + (m + n - 1)P]/(m + n)^2\right\} + \Delta H_f^L(1 -$$
$$- P)/(m + n), \qquad \text{(VIII. 188)}$$

$$h'^{E} = \beta' \left\{ x'_1 x'_2 - (x'^{2}_1 + x'^{2}_2)(1 - P') + (n x'_1 - m x'_2)^2 [1 + (m + n - 1) P'] / (m + n)^2 \right\} + \Delta H^{L}_{f} (1 - P') / (m + n), \quad \text{(VIII. 189)}$$

где ΔH^{L}_{f} – теплота образования жидкого $A_m B_n$ из жидких компонентов A и B.

При наличии данных по ЭДС концентрационной цепи для компонента, участвующего в электродных процессах, можно записать:

$$-zFE = RT \ln \frac{nx_1 - mx_2 + mP}{1 + (m + n - 1)P} + \beta x_2^2, \quad \text{(VIII. 190)}$$

$$-zFE' = RT \ln \frac{nx'_1 - mx'_2 + mP'}{1 + (m + n - 1)P'} + \beta' x'^{2}_2, \quad \text{(VIII. 191)}$$

где z – число электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея, E – электродвижущая сила.

Зная температурную зависимость ΔG^{S}_{f}, будем иметь

$$\frac{(nx_1 - mx_2 + mP)^m (mx_2 - nx_1 + nP)^n}{[1 + (m + n - 1)P]^{m+n}} \exp[\beta (m x_2^2 + n x_1^2)/RT] = \exp(\Delta G^{S}_{f}/RT), \quad \text{(VIII. 192)}$$

$$\frac{(nx'_1 - mx'_2 + mP')^m (mx'_2 - nx'_1 + nP')^n}{[1 + (m + n - 1)P']^{m+n}} \exp[\beta' (m x'^{2}_2 + n x'^{2}_1)/RT] = \exp(\Delta G^{S}_{f}/RT). \quad \text{(VIII. 193)}$$

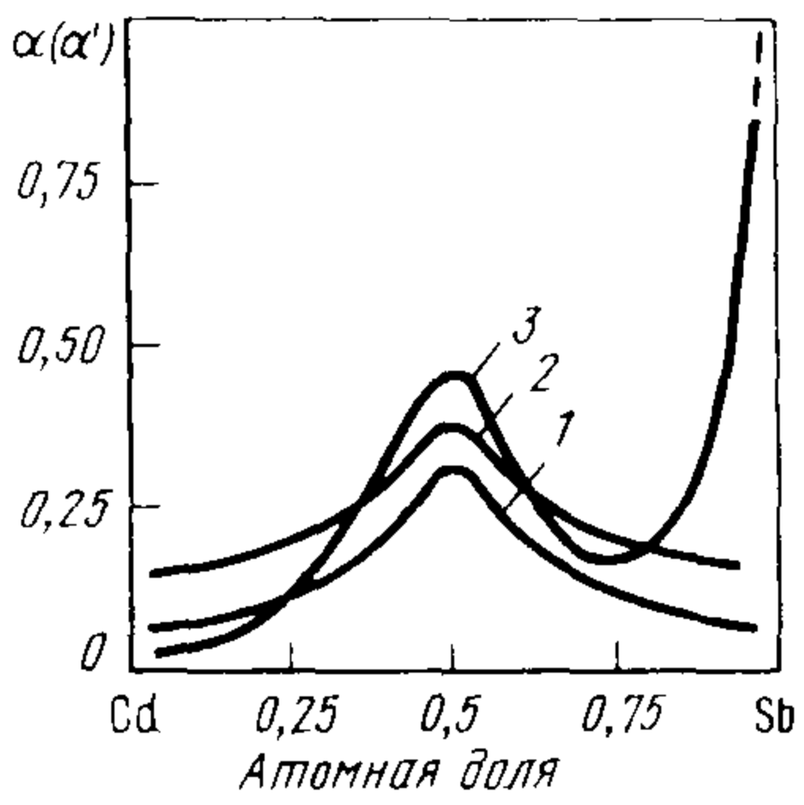
В этом последнем случае параметры P и β или P' и β' можно рассчитать, решив совместно систему из двух уравнений. Одно из этих уравнений будет иметь вид (VIII. 192) или (VIII. 193), а в качестве второго может служить любое из выражений (VIII. 186) – (VIII. 191).

В качестве примера мы рассчитали изменение α соединения CdSb вдоль кривой ликвидуса системы Cd – Sb для моделей идеального и регулярного ассоциированных растворов. По имеющимся данным [447], в системе образуется только одно конгруэнтно плавящееся соединение CdSb и возможно образование метастабильных фаз более сложного состава. Была рассмотрена очевидная схема диссоциации антимонида кадмия на образующие его компоненты, согласно которой $CdSb \rightleftharpoons Cd + Sb$. Возможность реализации равновесий с образованием более сложных молекул не учитывалось. Предварительный анализ системы Cd – Sb показал, что она достаточно хорошо описывается для модели идеального ассоциированного раствора. Поэтому сначала была сделана попытка оценить значение α для CdSb при одновременном изменении концентрации и температуры вдоль кривой ликвидуса системы Cd – Sb для данной модели.

Значения степени и константы диссоциации CdSb в точке плавления

для модели идеального ассоциированного раствора, рассчитанные из данных по радиусу кривизны ликвидуса (см. табл. 13), принимали равными 0,32 и 0,114 соответственно. Величины энтальпии и энтропии диссоциации жидкого антимонида кадмия брали равными 12,3 кДж/моль и −1,4 Дж/(моль · К) соответственно (см. [448]). Результаты расчетов степени диссоциации CdSb в системе Cd – Sb вдоль кривой ликвидуса и по изотерме 903К для модели идеального ассоциированного раствора представлены на рис. 83. Полученные симметричные кривые, по существу, отражают роль механического разбавления в процессе диссоциации.

Чтобы выявить влияние физико-химической природы компонентов данной системы на процесс диссоциации антимонида кадмия, использовали модели регулярного ассоциированного раствора. Параметры $P(P')$ и $\beta(\beta')$ в этом случае находили совместным решением системы из уравнений вида (VIII. 190) и (VIII. 192) или (VIII. 191) и (VIII. 193). Уравнения температурной зависимости $\Delta G^S_{f,\,CdSb}$ брали из работы [449], а значения активностей Cd и Sb для жидких растворов Cd – Sb – из работ [450, 451]. Для ветви, отвечающей первичной кристаллизации сурьмы использовали результаты расчетов активности сурьмы по данным фазовой диаграммы Cd – Sb (см. [117]). В качестве второго уравнения в этой области температур и составов служило выражение для константы диссоциации антимонида кадмия, которую оценивали по уравнению $K^L_a = 2{,}13\exp(-1746{,}7/T)$ для регулярного ассоциированного раствора, полученного с использованием данных по ликвидусу, отвечающему первичной кристаллизации CdSb, и активности кадмия в жидких растворах Cd – Sb [450, 451].



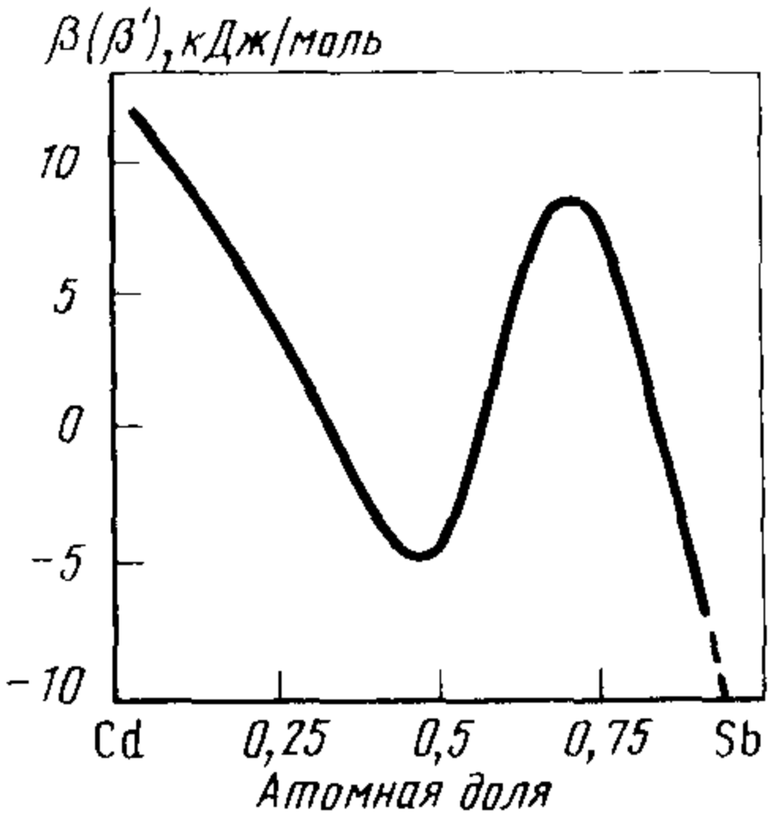


Рис. 83. Изменение степени диссоциации антимонида кадмия в системе Cd – Sb: *1*, *2* – для идеального ассоциированного раствора вдоль кривой ликвидуса и по изотерме при 903 К соответственно; *3* – для регулярного ассоциированного раствора вдоль кривой ликвидуса

Рис. 84. Концентрационная зависимость параметра $\beta(\beta')$ в системе Cd – Sb вдоль кривой ликвидуса

Концентрационные зависимости параметров $\alpha(\alpha')$ и $\beta(\beta')$ в системе Cd – Sb для модели регулярного ассоциированного раствора показаны на рис. 83 и 84. На рис. 83 видно, что в области составов ~0,8 ат. доли Sb, кривые концентрационной зависимости для моделей идеально и регулярно ассоциированных растворов аналогичны, а значения близки по абсолютной величине. В растворах со стороны компонента степень диссоциации антимонида кадмия, рассчитанная для модели регулярного ассоциированного раствора, резко возрастает, стремясь к единице, что можно объяснить возможным образованием ассоциатов атомов сурьмы в растворе. Смещение параметра β' в область отрицательных значений в указанном диапазоне концентраций также согласуется с этим выводом.

9. Термодинамическое обонование схемы диссоциации соединений

Соединения сложного состава могут диссоциировать с образованием промежуточных ассоциатов. При этом возникает проблема обоснования схемы диссоциации. Рассмотрим возможность решения этой проблемы на примере некоторых полупроводниковых соединений сложного состава, в частности, на примере соединения Mg, B^{IV} [448, 449].

Для случая соединений Mg_2B^{IV} можно представить две наиболее возможные схемы их диссоциации. Первая (I), предполагающая непосредственную диссоциацию соединения на компоненты

$$Mg_2B^{IV} \rightleftharpoons 2\,Mg + B^{IV} \qquad \text{(VIII. 194)}$$

и вторая (II), предполагающая процесс диссоциации с образованием промежуточного соединения:

$$\begin{aligned} &1)\ Mg_2B^{IV} \rightleftharpoons MgB^{IV} + Mg\,, \\ &2)\ MgB^{IV} \rightleftharpoons Mg + B^{IV}\,. \end{aligned} \qquad \text{(VIII. 195)}$$

Для выбора схемы диссоциации соединения Mg_2B^{IV} рассчитали константы равновесия реакций (VIII. 194) и (VIII. 195) и с их помощью получили значения термодинамических свойств растворов Mg – B^{IV} во всем диапазоне концентраций, которые сопоставили с имеющимися экспериментальными данными.

Рассмотрим последовательность расчета констант равновесия реакций термической диссоциации соединений Mg_2B^{IV} и активностей компонентов, предположив возможность протекания этого процесса в соответствии со схемами (VIII. 194) и (VIII. 195).

Согласно работе [372], степень диссоциации соединения Mg_2B^{IV} для идеального ассоциированного раствора [4] по реакции (VIII. 194) можно оценить по уравнению (VIII. 36). Константу диссоциации этой реакции (K_I) в соответствии с законом Оствальда можно определить по уравнению (VIII. 69). Выразив K_I через числа молей мономеров и ассоциатов, будем иметь:

$$K_I = n_1^{*2}\, n_2^* / (n_2^{*2}\, n_{A_mB_n})\,, \qquad \text{(VIII. 196)}$$

где n_1^* и n_2^* – числа молей мономеров соответственно магния и B^{IV}, $n^*_{A_mB_n}$ – числа молей ассоциатов Mg_2B^{IV}, n^* – общее число молей частиц всех сортов в одном брутто-моле раствора.

Константы равновесия реакций 1 и 2, входящих в схему (VIII. 195), можно представить в виде:

$$K_{II(1)} = \frac{n^* n_3^*}{n_4^* n_1^*}; \quad K_{II(2)} = \frac{n^* n_4^*}{n_1^* n_2^*}. \qquad \text{(VIII. 197)}$$

Для суммарной реакции процесса диссоциации по ступенчатой схеме константу равновесия K_{II} можно представить как произведение констант равновесия двух последовательных стадий процесса (VIII. 195):

$$K_{II} = K_{II(1)} K_{II(2)} \qquad \text{(VIII. 198)}$$

или, учитывая соотношения (VIII. 197)

$$K_{II} = n^{*2} n_3^* / (n_1^{*2} n_2^*). \qquad \text{(VIII. 199)}$$

В уравнениях (VIII. 197) и (VIII. 199) и n_4^* – числа молей ассоциатов Mg_2B^{IV} и MgB^{IV} соответственно.

Для определения констант равновесия $K_{II(1)}$ и $K_{II(2)}$ можно воспользоваться экспериментальными данными по радиусу кривизны ликвидуса в точке плавления соединения. В предположении ступенчатой схемы диссоциации соединений Mg_2B^{IV} (VIII. 195) выражение для радиуса кривизны ликвидуса можно представить в виде соотношения:

$$\rho^L_{max} = \frac{-\Delta S_{m,A_mB_n}(x_1 - 2n_3^* - n_4^*)(1 - 2n_3^* - \ldots}{3RT_{m,A_mB_n}\{(1 - 2n_3^* - n_4^*) - x_2[2(\partial n_3^*/\partial x_1)_{p,T} + \ldots}$$

$$\ldots \frac{- n_4^*)x_2}{+ (\partial n_4^*/\partial x_1)_{p,T}]\}}. \qquad \text{(VIII. 200)}$$

В это уравнение входят четыре неизвестных n_3^*, n_4^*, $(\partial n_3^*/\partial x_1)_{p,T}$ и $(\partial n_4^*/\partial x_1)_{p,T}$ и, следовательно, для определения констант равновесия $K_{II(1)}$ и $K_{II(2)}$ данных только по радиусу кривизны ликвидуса недостаточно. Логарифмируя и дифференцируя по концентрации выражения (VIII. 197), можем записать производные $(\partial n_3^*/\partial x_1)_{p,T}$ и $(\partial n_4^*/\partial x_1)_{p,T}$ через числа молей n_3^* и n_4^*. Тогда после подстановки значений указанных производных в уравнение (VIII. 200) получим соотношение, в котором остаются только две неизвестные величины n_3^* и n_4^*. Из-за громоздкости получаемого при этом соотношения мы его здесь не приводим. Следовательно, вводя дополнительную термодинамическую информацию, мы сможем определить числа молей n_3^* и n_4^* в расплаве стехиометрического состава Mg_2B^{IV}, а затем оценив значения констант $K_{II(1)}$ и $K_{II(2)}$, рассчитать концентрационную зависимость n_3^* и n_4^* при температуре плавления соответствующего соединения Mg_2B^{IV}. В качестве такой дополнительной термодинамической информации целесообразно ввести значение активности магния в распла-

ве соединения при температуре его плавления a_1, поскольку она связана с числами молей n_3^* и n_4^* следующим простым соотношением:

$$2\,n_3^* + n_4^* = (x_1 - a_1)/(1 - a_1). \qquad \text{(VIII. 201)}$$

Для соединений группы Mg_2B^{IV} $x_1 = 0{,}666$. Совместное решение уравнений (VIII. 200) и (VIII. 201) дает возможность найти величины n_3^* и n_4^* в расплавах соединений Mg_2B^{IV} и затем оценить константы равновесия (VIII. 197) реакций (VIII. 195).

На основе экспериментальных данных по давлению были определены значения активности магния в расплавах при соответствующих температурах плавления: Mg_2Si 0,425; Mg_2Sn 0,251; Mg_2Ge 0,334; Mg_2Pb 0,286.

Константы равновесия реакций (VIII. 194) рассчитывали на основе данных по кривизне ликвидуса (см. табл. 13) с помощью уравнений (VIII. 36) и (VIII. 69).

Значения констант равновесия реакций (VIII. 195) рассчитывали по уравнениям (VIII. 197) после оценки величин n^*, n_1^*, n_2^*, n_3^* и n_4^*, причем две последние величины определяли с помощью уравнений (VIII. 200) и (VIII. 201) на основе значений $\rho_{T_m}^{max}$ и a_1, три первые – из полученных значений n_3^* и n_1^* на основе уравнений, выражающих закон сохранения масс компонентов в растворе (см. гл. V). Результаты всех расчетов суммированы в табл. 15.

Таблица 15. **Константы равновесия реакций (VIII. 194) и (VIII. 195) в расплавах соединений Mg_2B^{IV} при соответствующих температурах плавления**

Соединение	T_m, Mg_2B^{IV}, K	K_I	$K_{II(1)}$	$K_{II(2)}$
Mg_2Si	1367	0,037	0,385	0,189
Mg_2Ge	1388	0,004	0,283	0,021
Mg_2Sn	1050	0,001	0,102	0,024
Mg_2Pb	820	0,016	0,100	0,098

Величины K_I и K_{II} можно также оценить, применяя методику описанную в четвертом разделе данной главы, если известны предельные значения коэффициентов активности компонентов A и B при $x_B = 1$ и $x_B = 0$. Такой расчет был выполнен нами для станнида магния [448]. Сопоставление результатов этого расчета с данными, приведенными в табл. 15, обнаруживает вполне удовлетворительное согласие по константе K_I и заметное расхождение по величине K_{II}. Возможная причина такого несовпадения может быть связана с большими ошибками в определении γ_i^∞.

Далее были рассчитаны концентрационные зависимости термодинамических свойств в двух рассматриваемых приближениях при температурах плавления соединений Mg_2B^{IV} в соответствующих системах по методике, подробно описанной в работах [452, 453].

При расчетах использовали значения констант равновесия, приведенные в табл. 13. Результаты расчетов активностей компонентов в соответствии со схемами диссоциации (VIII. 194) и (VIII. 195) представлены на рис. 85 (кривые *1* и *2* соответственно) в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными. На рис. 85 видно, что во всех четырех рассматриваемых системах кривые *2* гораздо лучше согласуются с экспериментальными данными, нежели кривые *1*. Такая же картина наблюдалась и для других термодинамических свойств [452]. Это означает, что ступенчатая схема диссоциации соединений Mg_2B^{IV} достаточно хорошо отражает их поведение в жидких растворах систем $Mg - B^{IV}$. Таким образом, жидкие растворы этих систем можно рассматривать как смесь частиц четырех сортов – мономеров Mg и B^{IV} и ассо-

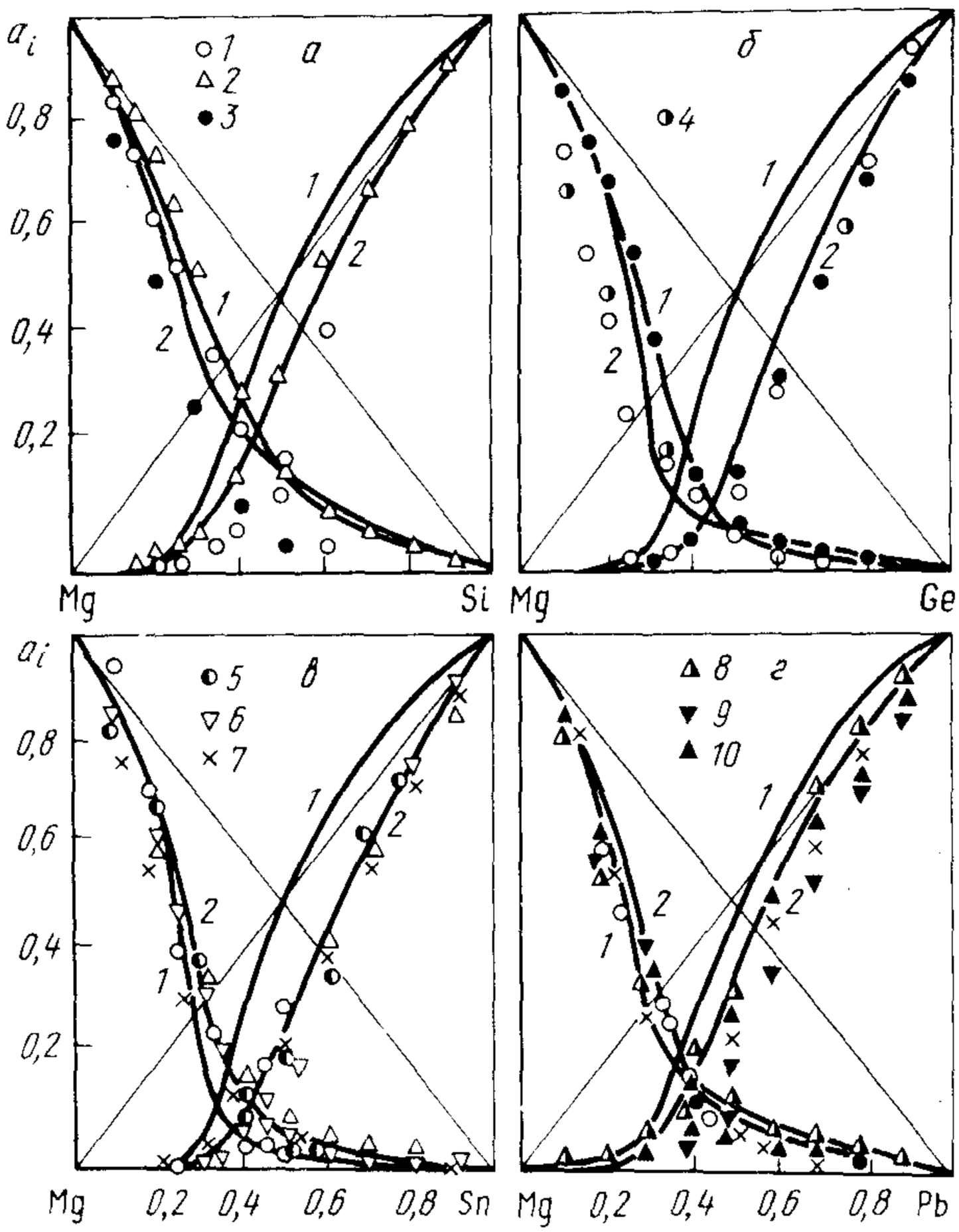


Рис. 85. Концентрационная зависимость активностей компонентов в жидких растворах систем Mg – Si (*а*), Mg – Ge (*б*), Mg – Sn (*в*), Mg – Pb (*г*) при температуре плавления соответствующих соединений Mg_2B^{IV}:
кривые *I* и *II* – расчет при допущении схем диссоциации (VIII. 194) и (VIII. 195) соответственно; точки – экспериментальные данные из работ:
1 – авторов, *2* – [546], *3* – [548], *4* – [547], *5* – [549], *6* – [385], *7* – [536], *8* – [552], *9* – [550], *10* – [551]

циатов Mg_2B^{IV} и MgB^{IV}, поведение которой достаточно хорошо описывается для модели идеального ассоциированного раствора.

Оценка предельного значения коэффициента активности магния при $x_{B^{IV}} = 1$ из полученной нами экспериментальной информации по давлению насыщенного пара над жидкими расплавами в системах Mg – B^{IV} [454] и результатов других авторов, систематизированных в работе [453], показывает, что γ^{∞}_{Mg} заметным образом отличается от единицы. Этот факт, согласно пределам (VIII. 95), также подтверждает выдвинутое предположение о сложном характере процессов диссоциации соединений Mg_2B^{IV} в растворе.

Из выражений (VIII. 197) для констант равновесия $K_{I(1)}$ и $K_{II(2)}$ при учете (VIII. 198) имеем

$$x_3^* = K_{II(1)}\, a_1^2\, a_2\,, \qquad \text{(VIII. 202)}$$

$$x_4^* = K_{II(2)}\, a_1\, a_2\,, \qquad \text{(VIII. 203)}$$

где x_3^* и x_4^* – мольные доли ассоциатов Mg_2B^{IV} и MgB^{IV} соответственно.

Расчеты концентрационной зависимости x_3^* и x_4^* проведены по уравнениям (VIII. 202) и (VIII. 203) на основе данных, приведенных на рис. 85 и в табл. 15. Результаты расчетов представлены на рис. 86, из которого следует, что максимум концентрации ассоциатов Mg_2B^{IV} приходится на стехиометрический состав 33,333 % (ат.) B^{IV}.

Максимум концентрации ассоциатов MgB^{IV} сдвинут значительно правее и расположен около 0,5 – 0,6 % (ат.) B^{IV}. Анализ данных на рис. 86 показывает, что в интервале концентраций от чистого магния до соединения Mg_2B^{IV} в растворе преобладают ассоциаты Mg_2B^{IV}, причем в системах Mg – Sn и Mg – Pb их число является подавляющим в более широком диапазоне составов.

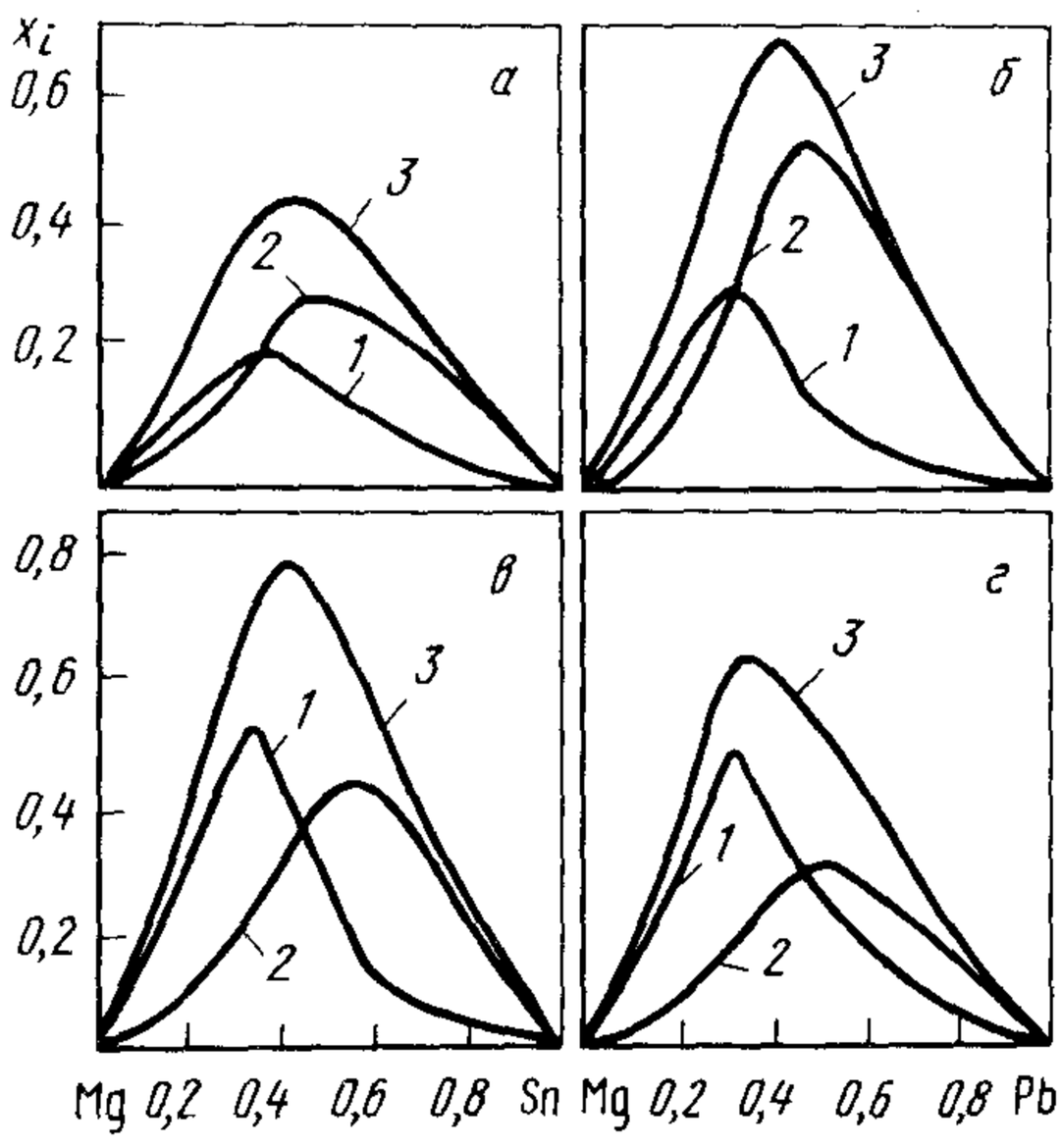


Рис. 86. Концентрационная зависимость мольных долей ассоциатов Mg_2B^{IV} (*1*), MgB^{IV} (*2*), суммы $Mg_2B^{IV} + MgB^{IV}$ (*3*), в расплавах двойных систем:
а – Mg – Si; *б* – Mg – Ge; *в* – Mg – Sn; *г* – Mg – Pb

За указанными пределами в растворах Mg – B^{IV} преобладают ассоциаты MgB^{IV}. Характерно, что в системах Mg – Si и Mg – Ge ассоциаты MgB^{IV} в целом значительно более устойчивы, тогда как в системах Mg – Sn и Mg – Pb роль тех и других ассоциатов в построении растворов соответствующих составов оказывается вполне сопоставимой. Это объясняется тем, что роль температурного фактора важнее по сравнению с увеличением прочности межатомных связей при анионном замещении на более легкий компонент (т.е. в ряду $Mg_2Pb \rightarrow Mg_2Si$). На рис. 86 представлены также кривые, характеризующие изменение с составом суммарного количества ассоциатов в растворах Mg – B^{IV}, из рассмотрения которых следует, что максимум их приходится на составы 0,4 – 0,45 ат. доли B^{IV}, за исключением системы Mg – Pb, для которой он практически совпадает с максимумом содержания ассоциатов Mg_2Pb. Это означает, что на кривых состав – вязкость в первых трех системах максимум вязкости должен быть размытым и сдвинутым в сторону B^{IV}. В этой связи данные по вязкости (см. [453]) нуждаются в уточнении с привлечением большего числа исследованных составов. В случае системы Mg – Pb максимум вязкости должен совпадать со стехиометрическим составом, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, на основании исследований кривизны ликвидуса и анализа полученных результатов с привлечением модели идеального ассоциированного раствора можно с достаточным основанием судить о строении жидких растворов в системах Mg – B^{IV} и прогнозировать изменение их свойств в зависимости от состава. Расчеты констант $K_{II(1)}$ и $K_{II(2)}$ при иных температурах позволяют рассмотреть изменение особенностей строения расплавов Mg – B^{IV} при их нагревании на основе построения зависимостей, аналогичных рис. 86. Отметим, что описанный подход к выбору схемы диссоциации сложных соединений при обосновании химического строения растворов использован нами и в других полупроводниковых системах, например $A^{IV} – B^{IV}$ (A^{IV} – Ge, Sn, Pb; B^{IV} – Se, Te) [381, 401, 455, 456].

10. Диссоциация соединений A_mB_n в квазибинарных растворах

Выяснение характера изменений устойчивости соединений в зависимости от температуры и степени разбавления раствора представляет большой интерес для теории и практики двойного легирования металлов и особенно полупроводников [48] в тех случаях, когда между легирующими компонентами образуются конгруэнтно плавящиеся соединения. При этом задача по существу сводится к определению степени диссоциации α^L бинарных соединений A_mB_n в квазибинарных растворах $C – A_mB_n$ или $A_mB_n – C_pD_q$ трехкомпонентных $A – B – C$ или четырехкомпонентных $A – B – C – D$ систем соответственно.

Общий подход к анализу поведения соединений A_mB_n в квазибинарных жидких растворах при изменении температуры и концентрации вдоль кривой ликвидуса диаграммы состояния $C – A_mB_n$ был раз-

вит нами в работах [457, 458], а затем обобщен на случай квазибинарной системы $A_mB_n - C_pD_q$ [459].

В основу предлагаемого метода положен способ оценки коэффициентов активности компонентов и возможных иных молекулярных форм в растворе из экспериментальных данных по фазовым равновесиям.

Рассмотрим квазибинарную систему $A_mB_n - C_pD_q$, в которой составляющие компоненты-соединения диссоциируют по схеме:

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB, \qquad \text{(VIII. 204)}$$

$$C_pD_q \rightleftharpoons pC + qD. \qquad \text{(VIII. 205)}$$

Согласно [4], можем записать:

$$\mu^{o*}_{A_mB_n} + RT \ln \gamma^*_{A_mB_n} x^*_{A_mB_n} = \mu^{o}_{A_mB_n} + RT \ln \gamma_{A_mB_n} x_{A_mB_n}, \qquad \text{(VIII. 206)}$$

$$\mu^{o*}_{C_pD_q} + RT \ln \gamma^*_{C_pD_q} x^*_{C_pD_q} = \mu^{o}_{C_pD_q} + RT \ln \gamma_{C_pD_q} x_{C_pD_q}, \qquad \text{(VIII. 207)}$$

где $x^*_{A_mB_n}$, $x^*_{C_pD_q}$ и $x_{A_mB_n}$, $x_{C_pD_q}$ – аналитические и истинные мольные доли соединений A_mB_n и C_pD_q в растворе соответственно, $\gamma^*_{A_mB_n}$, $\gamma^*_{C_pD_q}$ и $\gamma_{A_mB_n}$, $\gamma_{C_pD_q}$ – коэффициенты активности веществ A_mB_n и C_pD_q и молекулярных форм A_mB_n и C_pD_q в растворе соответственно; $\mu^{o*}_{A_mB_n}$, $\mu^{o*}_{C_pD_q}$ и $\mu^{o}_{A_mB_n}$, $\mu^{o}_{C_pD_q}$ – стандартные химические потенциалы соответствующих веществ и молекулярных форм.

На основе (VIII. 206) и (VIII. 207) имеем

$$\frac{x_{A_mB_n}\,\gamma_{A_mB_n}}{x^*_{A_mB_n}\,\gamma^*_{A_mB_n}} = \exp\left(\frac{\mu^{o*}_{A_mB_n} - \mu_{A_mB_n}}{RT}\right), \qquad \text{(VIII. 208)}$$

$$\frac{x_{C_pD_q}\,\gamma_{C_pD_q}}{x^*_{C_pD_q}\,\gamma^*_{C_pD_q}} = \exp\left(\frac{\mu^{o*}_{C_pD_q} - \mu_{C_pD_q}}{RT}\right). \qquad \text{(VIII. 209)}$$

Изберем способ нормировки, согласно которому $\gamma^*_{A_mB_n} \to 1$, $\gamma^*_{C_pD_q} \to 1$ при $x^*_{A_mB_n} \to 1$, $x^*_{C_pD_q} \to 1$ соответственно. При этом можно записать:

$$\gamma^{\bullet}_{A_mB_n}\, x^{\bullet}_{A_mB_n} = \exp\left[(\mu^{o*}_{A_mB_n} - \mu_{A_mB_n})/RT\right], \qquad \text{(VIII. 210)}$$

$$\gamma^{\bullet}_{C_pD_q}\, x^{\bullet}_{C_pD_q} = \exp\left[(\mu^{o*}_{C_pD_q} - \mu_{C_pD_q})/RT\right]. \qquad \text{(VIII. 211)}$$

Сравнивая выражение (VIII. 210) с (VIII. 208), а (VIII. 211) с (VIII. 209), получим

$$\gamma_{A_mB_n}\, x_{A_mB_n} = \gamma^{\ominus}_{A_mB_n}\, x^{\ominus}_{A_mB_n}\, \gamma^{*}_{A_mB_n}\, x^{*}_{A_mB_n}, \qquad \text{(VIII. 212)}$$

$$\gamma_{C_pD_q}\, x_{C_pD_q} = \gamma^{\ominus}_{C_pD_q}\, x^{\ominus}_{C_pD_q}\, \gamma^{*}_{C_pD_q}\, x^{*}_{C_pD_q}. \qquad \text{(VIII. 213)}$$

Здесь и далее индекс "$\ominus$" означает принадлежность к чистому веществу A_mB_n или C_pD_q. Выражение аналогичное формулам (VIII. 212) и (VIII. 213), но другим путем было получено в работе [327] при выводе уравнений кривых солидуса и ликвидуса для псевдобинарной системы $AC - BC$ с учетом диссоциации соединений в жидкой фазе.

Выразим $x^{\ominus}_{A_mB_n}$ и $x^{\ominus}_{C_pD_q}$ через степени диссоциации $\alpha^{\ominus}_{A_mB_n}$ и $\alpha^{\ominus}_{C_pD_q}$ соединений A_mB_n и C_pD_q соответственно. Согласно определению:

$$x^{\ominus}_{A_mB_n} = n^{\ominus}_{A_mB_n} / (n^{\ominus}_{A_mB_n} + n^{\ominus}_{A} + n^{\ominus}_{B}), \qquad \text{(VIII. 214)}$$

$$x^{\ominus}_{C_pD_q} = n^{\ominus}_{C_pD_q} / (n^{\ominus}_{C_pD_q} + n^{\ominus}_{C} + n^{\ominus}_{D}), \qquad \text{(VIII. 215)}$$

где $n_{A_mB_n}$, $n_{C_pD_q}$, n_A, n_B, n_C и n_D – числа молей молекулярных форм A_mB_n, C_pD_q, A, B, C и D соответственно.

Применяя понятие степени диссоциации соединений A_mB_n и C_pD_q на основании соотношений (VIII. 214) и (VIII. 215) можем получить:

$$x^{\ominus}_{A_mB_n} = \frac{1 - \alpha^{\ominus}_{A_mB_n}}{1 - \alpha^{\ominus}_{A_mB_n}(m + n - 1)}, \qquad \text{(VIII. 216)}$$

$$x^{\ominus}_{C_pD_q} = \frac{1 - \alpha^{\ominus}_{C_pD_q}}{1 + \alpha^{\ominus}_{C_pD_q}(p + q - 1)}. \qquad \text{(VIII. 217)}$$

После подстановки формул (VIII. 216) и (VIII. 217) соответственно в уравнения (VIII. 212) и (VIII. 213) получим:

$$x_{A_mB_n} = (\gamma^{\ominus}_{A_mB_n}/\gamma_{A_mB_n})\, x^{*}_{A_mB_n}\, \gamma^{*}_{A_mB_n}(1 - \alpha^{\ominus}_{A_mB_n}) / [1 + \alpha^{\ominus}_{A_mB_n}(m + n - 1)], \qquad \text{(VIII. 218)}$$

$$x_{C_pD_q} = (\gamma^{\ominus}_{C_pD_q}/\gamma_{C_pD_q})\, x^{*}_{C_pD_q}\, \gamma^{*}_{C_pD_q}(1 - \alpha^{*}_{C_pD_q}) / [1 + \alpha^{\ominus}_{C_pD_q}(p + q - 1)]. \qquad \text{(VIII. 219)}$$

Уравнения (VIII. 218) и (VIII. 219) – общетермодинамические и конкретное их использование для расчета величин $x_{A_mB_n}$ и $x_{C_pD_q}$ определяется выбором модели, для которой записываются выражения для коэффициентов активности $\gamma^{\ominus}_{A_mB_n}$, $\gamma^{\ominus}_{C_pD_q}$, $\gamma^{*}_{A_mB_n}$, $\gamma^{*}_{C_pD_q}$ и $\gamma_{A_mB_n}$, $\gamma_{C_pD_q}$.

В квазибинарных системах $A_mB_n - C_pD_q$ эвтектического типа изменение величин активностей компонентов-соединений вдоль кривой ликвидуса, отвечающей первичной кристаллизации из расплава, можно оценить с помощью приближенных соотношений:

$$a^*_{A_mB_n} = \exp\left[\Delta S_{m,\,A_mB_n}(T - T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})/RT\right], \qquad \text{(VIII. 220)}$$

$$a^*_{C_pD_q} = \exp\left[\Delta S_{m,\,C_pD_q}(T - T^{\circ}_{m,\,C_pD_q})/RT\right], \qquad \text{(VIII. 221)}$$

где $\Delta S_{m,\,A_mB_n}$, $\Delta S_{m,\,C_pD_q}$ и $T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}$ и $T^{\circ}_{m,\,C_pD_q}$ – энтропия и температура плавления соединений A_mB_n и C_pD_q соответственно.

Для указанной области составов соотношения (VIII. 218) и (VIII. 219) преобразуются к виду:

$$x_{A_mB_n} = (\gamma^{\circ}_{A_mB_n}/\gamma_{A_mB_n})\,\frac{1 - \alpha^{\circ}_{A_mB_n}}{1 + \alpha^{\circ}_{A_mB_n}(m + n - 1)}\,\exp\,\times$$

$$\times\,\left[\Delta S_{m,\,A_mB_n}(T - T^{\circ}_{m,\,A_mB_n})/RT\right], \qquad \text{(VIII. 222)}$$

$$x_{C_pD_q} = (\gamma^{\circ}_{C_pD_q}/\gamma_{C_pD_q})\,\frac{1 - \alpha^{\circ}_{C_pD_q}}{1 + \alpha^{\circ}_{C_pD_q}(p + q - 1)}\,\exp\,\times$$

$$\times\,\left[\Delta S_{m,\,C_pD_q}(T - T^{\circ}_{m,\,C_pD_q})/RT\right]. \qquad \text{(VIII. 223)}$$

Выразим степень диссоциации $\alpha^L_{A_mB_n}$ и $\alpha^L_{C_pD_q}$ соединений A_mB_n и C_pD_q в растворе соответственно через их аналитические и истинные мольные доли.

Согласно определению,

$$x_{A_mB_n} = \frac{n_{A_mB_n}}{n_{A_mB_n} + n_{C_pD_q} + n_A + n_B + n_C + n_D}, \qquad \text{(VIII. 224)}$$

$$x_{C_pD_q} = \frac{n_{C_pD_q}}{n_{A_mB_n} + n_{C_pD_q} + n_A + n_B + n_C + n_D}. \qquad \text{(VIII. 225)}$$

Используя понятие степени диссоциации соединений A_mB_n и C_pD_q, можно записать следующие равенства

$$n_{A_mB_n} = n^*_{A_mB_n}(1 - \alpha^L_{A_mB_n}),\quad n_A = m\,\alpha^L_{A_mB_n}\,n^*_{A_mB_n},$$

$$n_B = n\,\alpha^L_{A_mB_n}\,n^*_{A_mB_n},\quad n_{C_pD_q} = n^*_{C_pD_q}(1 - \alpha^L_{C_pD_q}),$$

$$n_C = p\,\alpha^L_{C_pD_q}\,n^*_{C_pD_q},\quad n_D = q\,\alpha^L_{C_pD_q}\,n^*_{C_pD_q}. \qquad \text{(VIII. 226)}$$

Подставив выражения (VIII. 226) в (VIII. 224) и (VIII. 225) после несложных преобразований найдем:

$$x_{A_mB_n} = \frac{x^*_{A_mB_n}(1 - \alpha^L_{A_mB_n})}{1 + x^*_{A_mB_n}\alpha^L_{A_mB_n}(m + n - 1) + x^*_{C_pD_q}\alpha^L_{C_pD_q}(p + q - 1)}, \quad \text{(VIII. 227)}$$

$$x_{C_pD_q} = \frac{x^*_{C_pD_q}(1 - \alpha^L_{C_pD_q})}{1 + x^*_{A_mB_n}\alpha^L_{A_mB_n}(m + n - 1) + x^*_{C_pD_q}\alpha^L_{C_pD_q}(p + q - 1)}. \quad \text{(VIII. 228)}$$

Решив систему уравнений (VIII. 227) и (VIII. 228) относительно $\alpha^L_{A_mB_n}$ и $\alpha^L_{C_pD_q}$, получим окончательные соотношения для расчета степени диссоциации соединений A_mB_n и C_pD_q в псевдобинарном растворе $A_mB_n - C_pD_q$:

$$\alpha^L_{A_mB_n} = \frac{x^*_{A_mB_n}[1 + x_{C_pD_q}(p + q - 1)] - \dots}{[1 + x_{A_mB_n}(m + n - 1) + x_{C_pD_q} \times} \dots$$

$$\dots \frac{- x_{A_mB_n}[1 + x^*_{C_pD_q}(p + q - 1)]}{\times (p + q - 1)]x^*_{A_mB_n}}, \quad \text{(VIII. 229)}$$

$$\alpha^L_{C_pD_q} = \frac{x^*_{C_pD_q}[1 + x_{A_mB_n}(m + n - 1)] - \dots}{[1 + x_{A_mB_n}(m + n - 1) + x_{C_pD_q} \times} \dots$$

$$\dots \frac{- x_{C_pD_q}[1 + x^*_{A_mB_n}(m + n - 1)]}{\times (p + q - 1)]x^*_{C_pD_q}}. \quad \text{(VIII. 230)}$$

Для простых соединений AB и CD, т.е. когда $m = n = p = q = 1$, соотношения (VIII. 229) и (VIII. 230) примут вид:

$$\alpha^L_{AB} = \frac{x^*_{AB}(1 + x_{CD}) - x_{AB}(1 + x^*_{CD})}{x^*_{AB}(1 + x_{AB} + x_{CD})}, \quad \text{(VIII. 231)}$$

$$\alpha^L_{CD} = \frac{x^*_{CD}(1 + x_{AB}) - x_{CD}(1 + x^*_{AB})}{x^*_{CD}(1 + x_{AB} + x_{CD})}. \quad \text{(VIII. 232)}$$

В случае замены одного из соединений, например C_pD_q на простое вещество C сумма стехиометрических коэффициентов должна равняться единице, т.е. $p + q = 1$ и тогда уравнение (VIII. 229) переходит в ранее выведенное соотношение для квазибинарного разреза $C - A_mB_n$ [453, 454]

$$\alpha_{AB} = \frac{x^*_{AB} - x_{AB}}{x^*_{AB}(1 + x_{AB})}. \quad \text{(VIII. 233)}$$

Таким образом, располагая данными о температурно-концентрационной зависимости истинной мольной доли ассоциатов A_mB_n и C_pD_q вдоль кривой ликвидуса, легко рассчитать аналогичную зависимость для степени диссоциации соединений A_mB_n и C_pD_q. Из анализа уравнения (VIII. 227) – (VIII. 232) следует, что для расчета температурно-концентрационной зависимости мольной доли молекулярных форм A_mB_n и C_pD_q в растворе, помимо соответствующих коэффициентов активности, необходимо знать степень диссоциации индивидуальных соединений A_mB_n и C_pD_q при различных температурах. Согласно работе [372], для модели идеального ассоциированного раствора значение α^{Φ} в точке плавления A_mB_n и C_pD_q можно рассчитать при помощи соотношения (VIII. 36). Степень диссоциации A_mB_n или C_pD_q при других температурах оценивали через соответствующие константы диссоциаций рассматриваемых соединений по методике, описанной выше.

По результатам термографического исследования и микроструктурного анализа были построены диаграммы плавкости и намечены фазовые области диаграмм состояний систем Ge – GaP, Ge – InP, Ge – GaAs, Si – GaAs, GaAs, – Zn(Cd)Te, GaAs – CdSe и GaSb – Zn(Cd)Te. Было установлено, что фазовые равновесия в рассматриваемых системах описываются диаграммами состояний эвтектического типа с незначительной растворимостью в твердом состоянии.

В работе [445] рассмотрен общий подход к оценке параметров диссоциации соединения A_mB_n на основе данных по фазовым равновесиям в бинарной системе A – B, учитывающий неидеальное поведение ассоциированного раствора.

Используя уравнения (VIII. 231) – (VIII. 233), мы рассчитали изменения степени диссоциации соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ вдоль кривых ликвидуса некоторых диаграмм состояния Ge(Si) – $A^{III}B^{V}$ и $A^{III}B^{V}$ – $A^{II}B^{VI}$. Остановимся на результатах их расчетов.

Учитывая широкое использование соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе в полупроводниковой электронике, мы поставили систематические экспериментальные исследования систем Ge – GaP и Ge – InP, Ge – GaAs и Si – GaAs, GaAs – ZnTe и GaAs – CdTe, GaAs – ZnSe и GaAs – CdSe, и GaSb – ZnTe, GaSb – CdTe [459–472].

Используя полученные экспериментальные данные по фазовым равновесиям в рассматриваемых квазибинарных системах Ge(Si) – $A^{III}B^{V}$ и $A^{III}B^{V}$ – $A^{II}B^{VI}$, а также формулы (VIII. 231) – (VIII. 233) для расчета степени диссоциации соединений вдоль кривых ликвидуса, мы провели анализ характера температурно-концентрационной зависимости α^{L} соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ в соответствующих расплавах. При этом значения активностей a_i^* за пределами составов, отвечающих первичной кристаллизации соответствующих компонентов, находили экстраполяцией, используя определенную модель раствора, которую выбирали на основе последовательного перебора различных вариантов (регулярного, квазирегулярного, субрегулярного и других частных случаев)

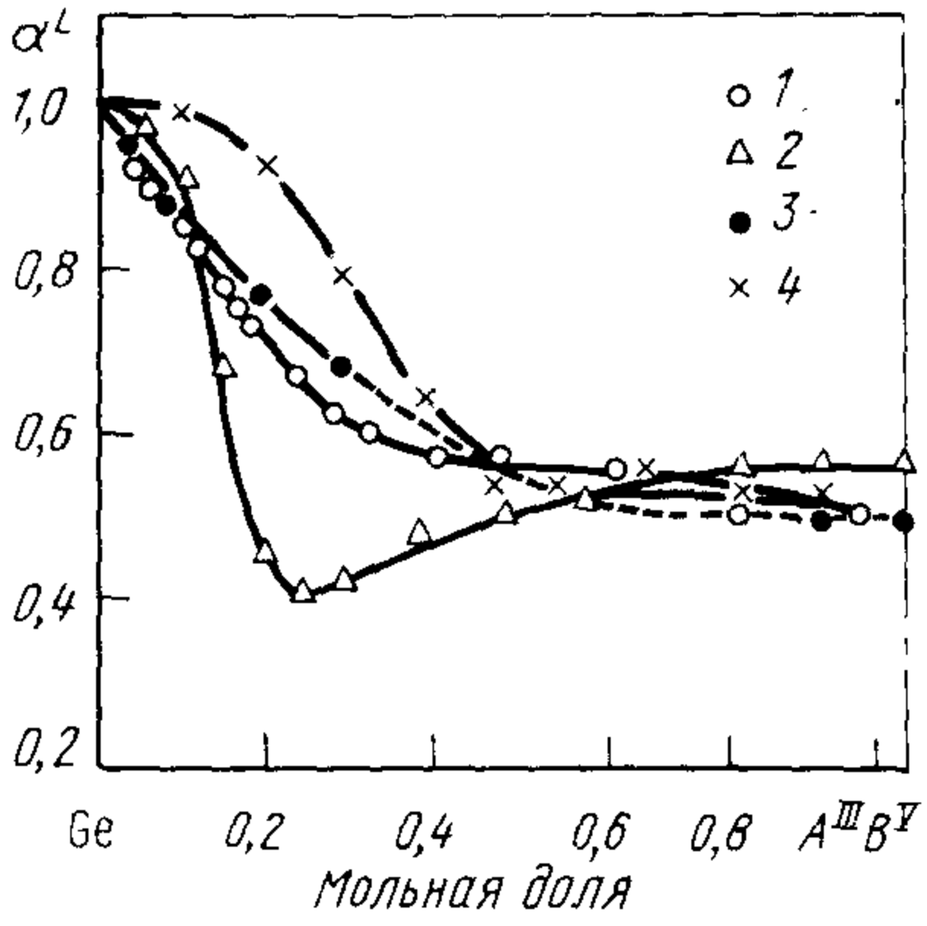


Рис. 87. Изменение степени диссоциации соединений $A^{III}B^V$ вдоль кривых ликвидуса фазовых диаграмм: Ge – $A^{III}B^V$ и Si – GaAs:
1 – Ge – GaAs; *2* – Ge – InP; *3* – Ge – GaP; *4* – Si – GaAs

шестипараметрической модели раствора [117]. Неизвестные параметры модели рассчитывали по методу наименьших квадратов.

Степень диссоциации соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{IV}$ в точке их плавления оценивали из данных по радиусу кривизны ликвидуса при $T^o_{m,i}$ (см. табл. 11). Найденные таким образом величины α^L при $T^o_{m,i}$ и термодинамические параметры реакций диссоциации соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{IV}$ в жидкой фазе были использованы в расчетах по уравнениям (VIII. 231) – (VIII. 233).

Результаты расчета степени диссоциации соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ вдоль кривых ликвидуса изученных диаграмм состояния приведены на графиках рис. 87 – 89. Из анализа данных, приведенных на этих рисунках, следует, что по мере разбавления раствора степень диссоциации заметно возрастает и в достаточной разбавленных растворах дос-

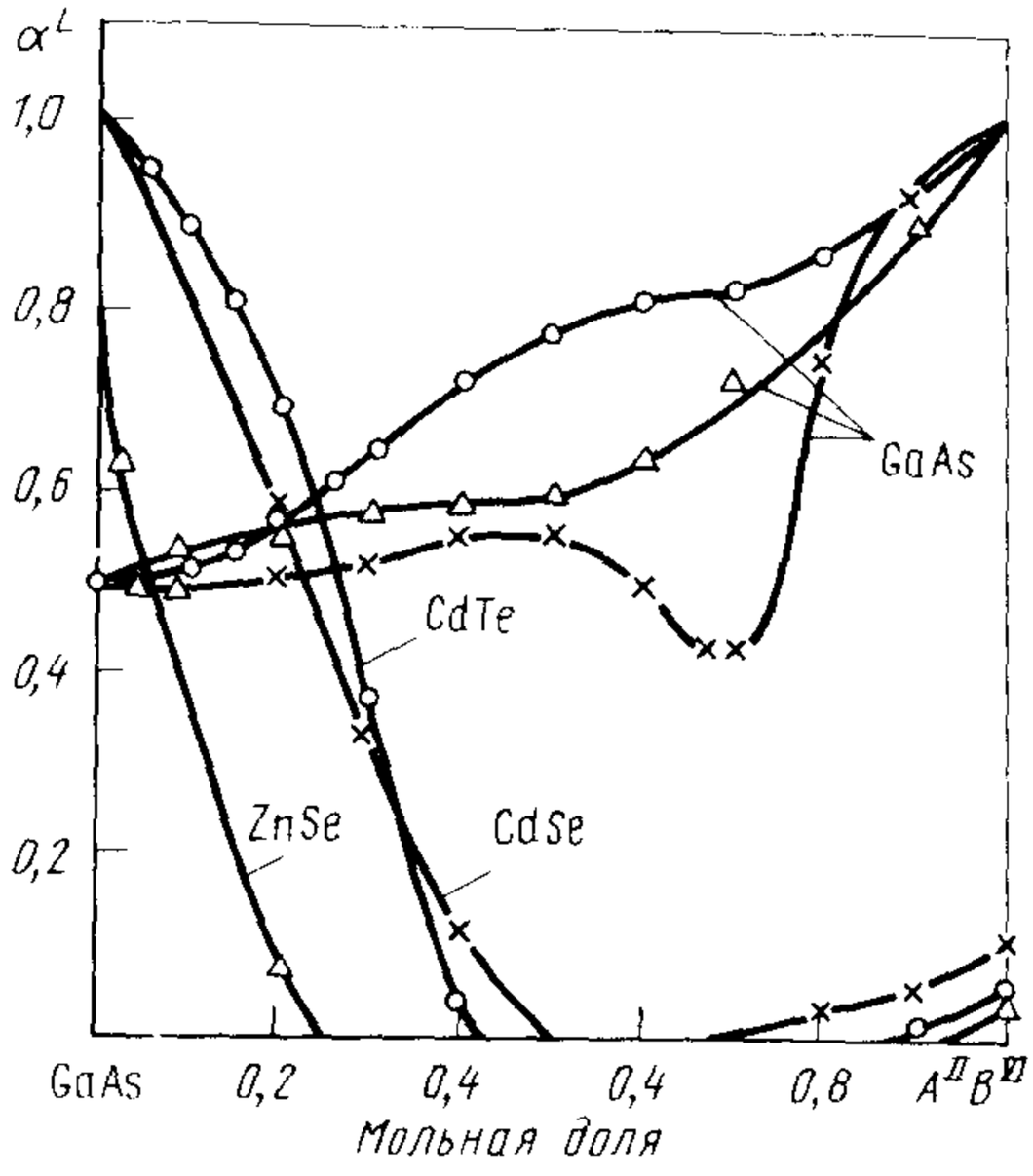


Рис. 88. Изменение степени диссоциации соединений GaAs и $A^{II}B^{VI}$ вдоль кривых ликвидуса фазовых диаграмм в системах ($A^{II}B^{VI}$ – CdTe, CdSe, ZnSe)

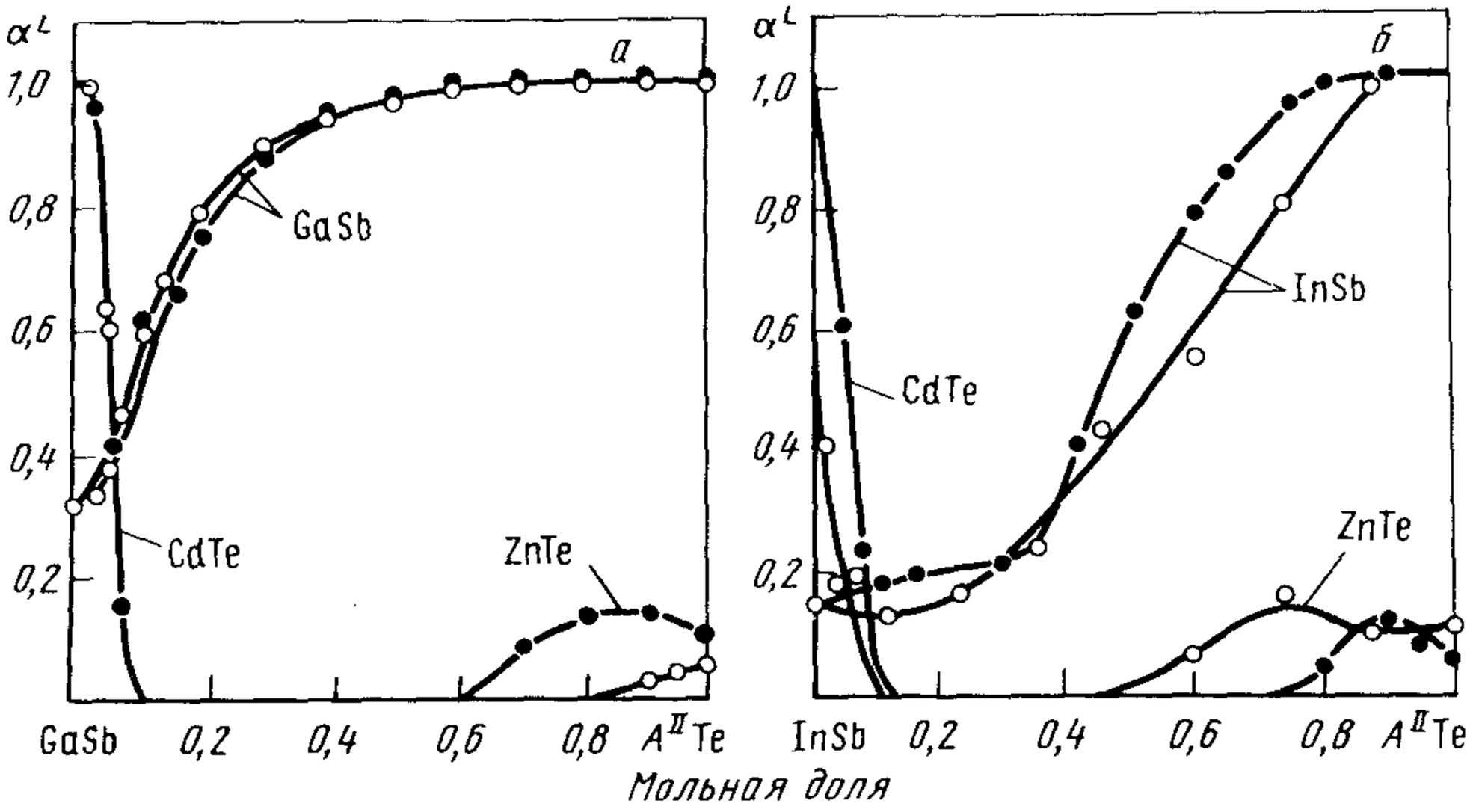


Рис. 89. Изменение степени диссоциации соединений $A^{III}Sb$ и $A^{II}Te$ вдоль кривых ликвидуса фазовых диаграмм в системах:
а – GaSb – $A^{II}Te$; *б* – InSb – $A^{II}Te$ (A^{II} – Cd, Zn)

тигает величины, практически равной единице, т.е. отвечающей полной диссоциации соединения на компоненты в растворе. Такой характер кривых $\alpha^L = f(x^L, T)$ обусловлен одновременным влиянием двух факторов – температуры и степени разбавления раствора. Учитывая эвтектический характер взаимодействия компонентов во всех рассматриваемых системах, за исключением GaAs – ZnSe, можно заключить, что в интервале концентраций, отвечающем первичной кристаллизации соединения, действие указанных факторов направлено в противоположные стороны. Поэтому степень диссоциации вначале по мере добавления соответствующего растворителя к соединению изменяется слабо. В дальнейшем, за пределами указанного интервала составов, т.е. при переходе за эвтектическую точку два указанных фактора действуют в одном направлении – в сторону увеличения степени диссоциации соединения.

Что касается системы GaAs – ZnSe, то общий минимум на кривых моновариантного равновесия приводит к тому, что общая конфигурация ликвидуса в данной системе аналогична наблюдающимся в эвтектических точках. Следовательно, все соображения, высказанные относительно рассмотренных эвтектических систем, в полной мере распространяются и на данную.

Установленная закономерность изменения степени диссоциации соединения в квазибинарных системах типа Ge(Si) $A^{III}B^{V}$ и $A^{III}B^{V} - A^{II}B^{VI}$ имеет принципиальное значение при анализе процессов перераспределения компонентов между фазами при направленной кристаллизации.

Рассмотренный выше характер поведения соединений в тройных раст-

ворах типа полупроводник – акцептор – донор в полной мере объясняет поведение соответствующих расплавов при вытягивании из них легированных монокристаллов полупроводников методом Чохральского, когда легирующие добавки захватываются по отдельности в соответствии с их индивидуальными коэффициентами распределения [473]. Например, в расплавах GaAs – ZnSe при концентрациях селенида цинка менее 8 % (мол.) цинк и селен проявляют свою индивидуальность и каждый из них входит в решетку арсенида галлия пропорционально своему коэффициенту распределения и т.д. При этом экспериментально построенная квазибинарная диаграмма состояния, очевидно, не может служить ориентиром для выбора состава расплава с целью получения соответствующего твердого раствора с соотношением концентраций легирующих компонентов 1 : 1.

Диссоциация соединения в растворе является физической причиной того, что точки ликвидуса и солидуса, лежащие на одной изотерме, не являются по сути дела сопряженными, т.е. отрезок изотермы между ликвидусом и солидусом в квазибинарной диаграмме состояния не является коннодой. Это заключение распространяется на все квазибинарные системы, образованные компонентами, один из которых представлен конгруэнтно плавящимся, частично диссоциирующим соединением.

Вся совокупность расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что квазибинарные системы трехкомпонентных систем нельзя рассматривать как аналоги двойных систем, поскольку на процесс перераспределения компонентов при кристаллизации растворов всегда существенно влияет диссоциация соединения.

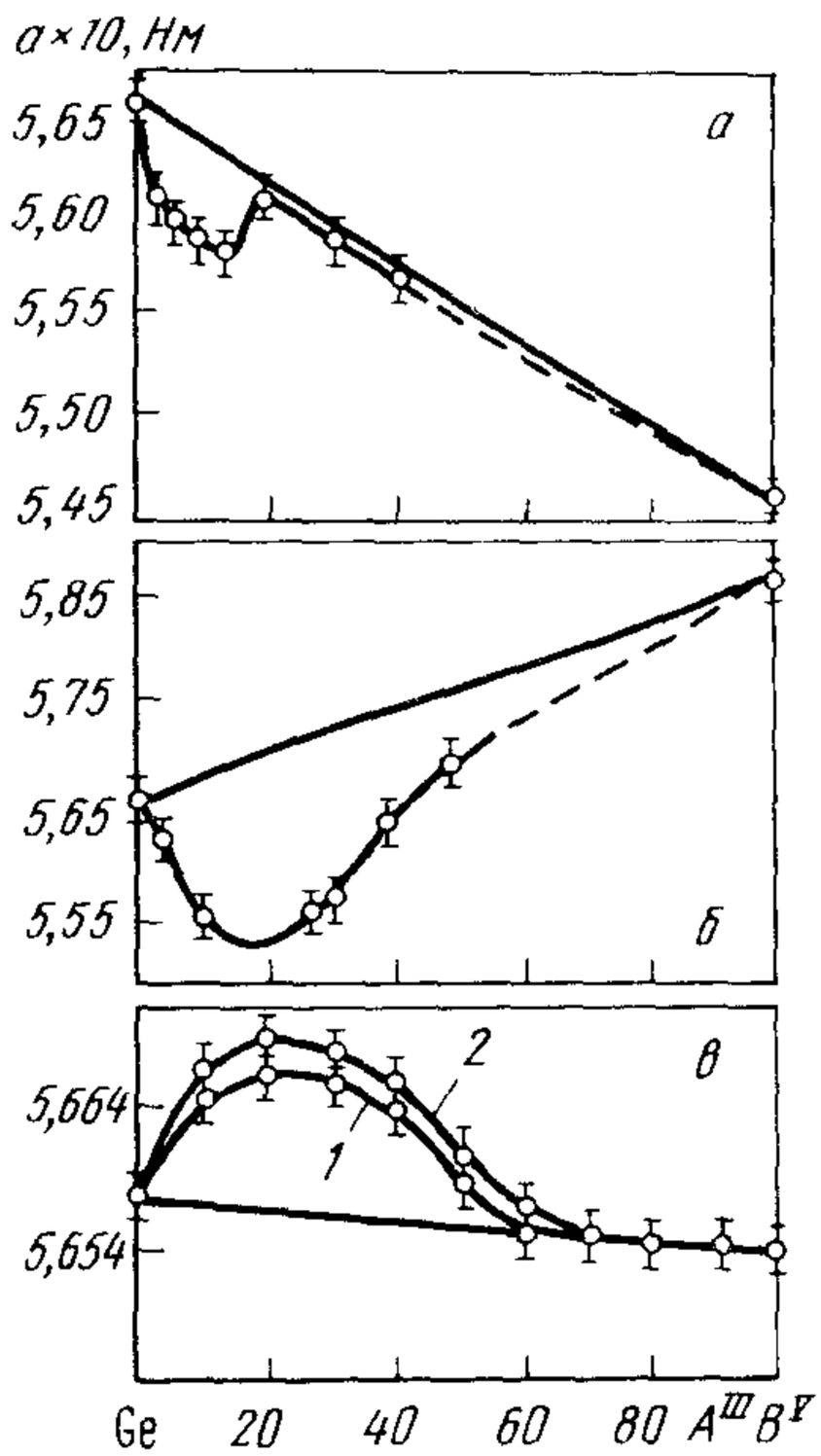


Рис. 90. Изменение периода кристаллической решетки в зависимости от состава метастабильных твердых растворов в системах:
а – Ge – GaP; *б* – Ge – InP; *в* – Ge – GaAs (кривые *1*, *2* соответствуют перегреву на 50 и 200 К)

Рассмотренная общая картина поведения соединений $A^{III}B^{V}$ в квазибинарных жидких растворах Ge – $A^{III}B^{V}$, полученная на основе термодинамического анализа соответствующих диаграмм состояния, была независимо подтверждена результатами рентгенографического исследования структуры метастабильных твердых растворов, обра-

зующихся в этих системах при сверхвысоких (порядка 10^7 – 10^8 К/с) скоростях охлаждения расплава [342, 474 – 481].

Результаты исследований в виде кривых концентрационной зависимости периода решетки метастабильных твердых растворов представлены на рис. 90. На рисунке видно, что зависимости периода решетки от состава в рассматриваемых системах имеют плавный ход, который характерен для непрерывного ряда твердых растворов.

Особенностью зависимостей, представленных на рис. 90, являются заметные отклонения от правила Вегарда – положительные в системе Ge – GaAs и отрицательные в системах Ge – GaP и Ge – InP. Во всех трех системах максимум отклонений сдвинут к ординате германия и соответствует примерно 20 % (мол.) GaAs, 12 % (мол.) GaP и 15 % (мол.) InP.

Нетрудно видеть, что наблюдаемая картина коррелирует с температурно-концентрационным (вдоль кривых ликвидуса) ходом изменения степени диссоциации соединений GaAs, GaP и InP в соответствующих квазибинарных системах (см. рис. 87).

На основании этого можно сделать заключение, что отклонения от правила Вегарда на кривых концентрационной зависимости периода решетки метастабильных твердых растворов, полученных закалкой из расплава, обусловлены диссоциацией соединений в жидкой фазе и формированием структуры раствора, включающей продукты диссоциации соответствующих соединений. Это хорошо подтверждается при сопоставлении ковалентных тетраэдрических радиусов компонентов, образующих соединения, с соответствующим редиусом германия [478 – 481].

Веским аргументом в пользу роли диссоциации соединений при истолковании наблюдаемых отклонений от правила Вегарда являются результаты исследований по влиянию перегрева расплавов в системе Ge – GaAs. Оказалось, что увеличение температуры перегрева на 180 – 200 К перед закалкой расплава приводит к увеличению отклонений от аддитивной прямой концентрационной зависимости периода решетки (см. рис. 90, *в*, кривая *2*), которое можно, по-видимому, объяснить усилением степени диссоциации арсенида галлия в квазибинарных растворах Ge – GaAs.

Глава IX
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. Флуктуационные структурные факторы

Для изучения различного рода структурных факторов с помощью данных по фазовым равновесиям и в особенности по кривизне ликвидуса в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями можно использовать фундаментальную взаимосвязь между второй произ-

водной энергии Гиббса по концентрации и среднеквадратичной флуктуацией концентрации в растворе (вытекающую из представлений статистической механики). Исследование кривых моновариантных равновесий позволяет получить конкретные данные только о структурном факторе типа корреляции концентрация – концентрация. Для получения других характеристик структуры: корреляции плотность – плотность и плотность – концентрация парциальных и общего структурных факторов Фабера – Займана [482] и флуктуации координационных чисел по сорту атомов [483] необходимы дополнительные сведения о плотности и изотермической сжимаемости раствора. В этой связи нами были привлечены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по указанным характеристикам, а также поставлены специальные исследования по изучению температурно-концентрационной зависимости плотности и скорости ультразвука в ряде систем [484 – 493]. Наконец, для оценки указанных характеристик структуры бинарных жидких растворов в системах с промежуточными фазами при любых значениях волнового вектора $\vec{a}$ на основе модели жестких сфер нами предпринята попытка использовать данные по фазовым равновесиям, и, в частности, применить результаты определения истинного молекулярного состава раствора.

Опираясь на положения общей теории флуктуаций [198, 494 – 497] и правила квантовой механики [498, 499], А. Бхатия и Д. Торнтон [85] ввели понятия флуктуационных структурных факторов $S_{xx}(\vec{Q})$, $S_{NN}(\vec{Q})$ и $S_{Nx}(\vec{Q})$, (где $\vec{Q}$ – произвольный волновой вектор), соответствующих корреляциям концентрация – концентрация, плотность – плотность и плотность – концентрация.

Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из N_1 и N_2 числа частиц первого и второго компонентов соответственно. Примем, что

$$\bar{n}_l = N_l/V\,, \tag{IX. 1}$$

$$\bar{x}_l = N_l/(N_1 + N_2) = N_l/N = \bar{n}_l/(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)\,, \tag{IX. 2}$$

где $\bar{n}_l$ и $\bar{x}_l$ – средние значения плотности числа частиц l-го вида и концентрации l-го компонента, выраженной через его мольную долю, которые в принятом рассмотрении совпадают с наблюдаемыми значениями указанных величин, V – объем раствора.

Известно, что при квантовомеханическом описании состояния системы переменные задают в функции не только координат или импульсов, но и времени и пользуются понятиями не самих физических величин, а соответствующих этим величинам операторов [198, 494, 498]. Дальнейшее рассмотрение будем вести в терминах операторов локальной плотности числа частиц $\hat{n}(\vec{r}, t)$ и локальной концентрации l-го компонента, выраженной через его мольную долю $\hat{x}_l(\vec{r}, t)$. В соответствии с положениями общей теории флуктуаций [198, 199, 494 – 497], локальная флуктуация [86, 500] оператора плотности числа частиц l-го вида определяется соотношением

$$\delta\hat{n}_l(\vec{r}, t) = \hat{n}_l(\vec{r}, t) - \bar{n}_l\,. \tag{IX. 3}$$

или, учитывая, что по определению [501]

$$\hat{n}_l(\vec{r}, t) = \sum_j \delta\,[\vec{r} - \hat{\vec{R}}_j^l(t)]\,, \qquad \text{(IX. 4)}$$

можем записать

$$\delta\,\hat{n}_l(\vec{r}, t) = -\,\vec{n}_l + \sum_j \delta\,[\vec{r} - \hat{\vec{R}}_j^l(t)]\,, \qquad \text{(IX. 5)}$$

где вектор $\vec{r}$ обозначает пространственную точку, к которой относится оператор $\hat{n}_l(\vec{r}, t)$, $\hat{\vec{R}}_j^l(t)$ – оператор радиуса-вектора j-той частицы l-го компонента в момент времени t, $\delta\,[\vec{r} - R_j^l(t)]$ – дельта-функция Дирака, числовые значения которой определяются условиями:

$$\delta\,[\vec{r} - \hat{\vec{R}}_j(t)] = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad \vec{r} \neq \hat{\vec{R}}^l(t)\,, \\ 1 & \text{при} \quad \vec{r} = \hat{\vec{R}}_j^l(t)\,. \end{cases} \qquad \text{(IX. 6)}$$

Кроме того, из соотношения (IX. 2), представленного в виде

$$\ln \bar{x}_l = \ln \bar{n}_l - \ln (\bar{n}_1 + \bar{n}_2)\,, \qquad \text{(IX. 7)}$$

с помощью простых операций легко получить выражение для локальной флуктуации концентрации l-того компонента вида:

$$\delta\,\hat{x}_l(\vec{r}, t) = (V/N)\,[(1 - \bar{x}_l)\,\delta\,\hat{n}_1(\vec{r}, t) - \bar{x}_l\,\delta\,\hat{n}_2(\vec{r}, t)]\,. \qquad \text{(IX. 8)}$$

Переходя от координатного представления к представлению в волновых векторах, согласно работе [499], можем записать:

$$\hat{N}_l(\vec{Q}, t) = \int \delta\,\hat{n}_l(r, t) \exp(i\,\vec{Q}\,\vec{r})\,\mathrm{d}^3\,r\,, \qquad \text{(IX. 9)}$$

$$\hat{X}_l(\vec{Q}, t) = V^{-1} \int \delta\,\hat{x}_l(\vec{r}, t) \exp(i\,\vec{Q}\,\vec{r})\,\mathrm{d}^3\,r. \qquad \text{(IX. 10)}$$

Подставив выражения (IX. 5) в (IX. 9) и (IX. 8) в (IX. 10) и проводя интегрирование с учетом основного свойства δ-функции, определяемого, согласно работе [502], выражением

$$\int_a^b f(x)\,\delta\,(x - x')\,\mathrm{d}\,x = \begin{cases} f(x) & \text{при} \quad x = x' \in (a, b)\,, \qquad \text{(IX. 11)} \\ 0 & \text{при} \quad x \neq x' \in (a, b) \qquad \text{(IX. 12)} \end{cases}$$

и соотношения для символа Кронекера

$$\delta_{\vec{Q},\,0} = V^{-1} \int \exp(i\,\vec{Q}\,\vec{r})\,\mathrm{d}^3\,r \qquad \text{(IX. 13)}$$

можем записать

$$\hat{N}_l(\vec{Q}, t) = \sum \exp[i\,\vec{Q}\,\hat{\vec{R}}_j^l(t)] - N_l\,\delta_{\vec{Q},\,0}\,, \qquad \text{(IX. 14)}$$

$$\hat{X}_l(\vec{Q}, t) = N^{-1}[(1 - \bar{x}_l)\,\hat{N}_1(\vec{Q}, t) - \bar{x}_l\,\hat{N}_2(\vec{Q}, t)]\,. \qquad \text{(IX. 15)}$$

Поскольку $\delta\,\hat{n}_l(\vec{r}, t)$ и $\delta\,\hat{x}_l(\vec{r}, t)$ – вещественные величины, то очевидно, что имеют место равенства

$$\hat{N}_l^*(\vec{Q}, t) = \hat{N}_l(-\vec{Q}, t), \quad \hat{X}_l^*(\vec{Q}, t) = \hat{X}_l(-\vec{Q}, t), \qquad \text{(IX. 16)}$$

где индекс „*" относится к комплексно-сопряженной величине.

Аналогичным путем в соответствии с работой [85] можно также показать, что

$$\hat{N}(\vec{Q}, t) = \sum_{j, l = 1, 2} \exp [i \vec{Q} \hat{\vec{R}}_{lj}(t)] - N \delta_{\vec{Q}, 0} =$$

$$= \hat{N}_1(\vec{Q}, t) + \hat{N}_2(\vec{Q}, t), \qquad \text{(IX. 17)}$$

где $\hat{N}(\vec{Q}, t)$ – Фурье-образ оператора локальной флуктуации плотности суммарного числа частиц первого и второго компонентов.

Пользуясь формулами Ван Хова [503 – 508], Бхатия и др. показали [85, 509, 510], что общее выражение для интенсивности слабого рассеяния [499, 504, 507] ансамблем из N частиц имеет вид:

$$I(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \beta \omega / [\exp(\beta \omega) - 1] \right\} \Gamma(\vec{Q}, \omega) \, \mathrm{d}\omega, \qquad \text{(IX. 18)}$$

где $\beta = \hbar / k T$, $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, $\hbar \omega = \epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}_0}$,

$$\Gamma(\vec{Q}, \omega) = \frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\omega \, \mathrm{d}\Omega} = (2 \pi N)^{-1} \int \exp(-i \omega t) \, \mathrm{d} t \quad \times$$

$$\times \left\langle \sum_{i, j = 1}^{N} W_i(\vec{Q}) W_j(\vec{Q}) \exp [-i \vec{Q} \hat{\vec{R}}_i(0)] \exp [i \vec{Q} \vec{R}_j(t)] \right\rangle,$$

$$W_j(\vec{Q}) = \int \exp [i \vec{Q} (\vec{r} - \vec{R}_j)] \, V_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \, \mathrm{d}^3 r. \qquad \text{(IX. 19)}$$

В выражениях (IX. 18) и (IX. 19) функция $\Gamma(\vec{Q}, \omega)$ – дважды дифференциальное сечение рассеяния [499, 505, 509 – 514] на одной частице-мишени, $\vec{Q}$ – вектор передачи импульса от излучения на рассеивающую систему, равный разности векторов рассеянной и падающей волн, $h \omega$ – изменение энергии частицы-рассеивателя под действием излучения, ω – угловая частота колебаний, $h = 2 \pi h$ – постоянная Планка, Ω – телесный угол, $W_j(\vec{Q})$ – матричный элемент псевдопотенциала, принадлежащий j-тому иону или в соответствии с выражением (IX. 19) – Фурье-образ эффективного потенциала $V_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$, создаваемого j-тым ионом, расположенным в точке $\vec{R}_j$, угловые скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по ансамблю частиц при тепловом равновесии.

Далее для удобства рассмотрения примем, что $W_j(Q)$ – вещественное число, численное значение которого определяется только величиной вектора $\vec{Q}$ и введем оператор

$$\hat{A}(\vec{Q}, t) = \sum_j W_j(\vec{Q}) \exp [i \vec{Q} \hat{\vec{R}}_j(t)]. \qquad \text{(IX. 20)}$$

Тогда выражение, заключенное в угловые скобки, приобретет вид

$$\left\langle \sum_{i, j = 1}^{N} W_i(\vec{Q}) W_j(\vec{Q}) \exp [-i \vec{Q} \hat{\vec{R}}_j(0)] \exp [i \vec{Q} \hat{\vec{R}}_j(t)] \right\rangle =$$

$$= \langle \hat{A}^{\times}(\vec{Q}, 0) \hat{A}(\vec{Q}, t) \rangle, \qquad \text{(IX. 21)}$$

где $A^{\times}(\vec{Q}, \%)$ – оператор, сопряженный с $\hat{A}(\vec{Q}, 0)$.

Подставив уравнение (IX. 14) в соотношение (IX. 20), получим

$$\hat{A}(\vec{Q}, t) = W_1 \hat{N}_1(\vec{Q}, t) + W_2 \hat{N}_2(\vec{Q}, t), \qquad \text{(IX. 22)}$$

где $W_l \equiv W_l(Q)$.

На основе этой формулы с учетом соотношений (IX. 15) и (IX. 17) и равенства

$$\bar{W} = x_1 W_1 + (1 - x_2) W_2 \qquad \text{(IX. 23)}$$

нетрудно убедиться, что

$$\hat{A}(\vec{Q}, t) = \bar{W} \hat{N}(\vec{Q}, t) + (W_1 - W_2) N x(\vec{Q}, t). \qquad \text{(IX. 24)}$$

В выражениях (IX. 22) и (IX. 24) члены, содержащие символ Кронекера $\delta_{\vec{Q}\,0}$ опущены, поскольку они вносят вклад только в прямое рассеяние [506] и не влияют на величину удельного сопротивления [85].

С помощью выражения (IX. 24) перепишем формулу для функции рассеяния $\Gamma(\vec{Q}, \omega)$ в виде

$$\Gamma(\vec{Q}, \omega) = (\bar{W})^2 S_{NN}(\vec{Q}, \omega) + (W_1 - W_2)^2 S_{xx}(\vec{Q}, \omega) + \\ + 2 \bar{W}(W_1 - W_2) S_{Nx}(\vec{Q}, \omega). \qquad \text{(IX. 25)}$$

Здесь

$$S_{NN}(\vec{Q}, \omega) = (2 \pi N)^{-1} \int \exp(-i \omega t)\, \mathrm{d}\, t \langle \hat{N}^{\mathrm{x}}(\vec{Q}, 0) \hat{N}(\vec{Q}, t) \rangle, \qquad \text{(IX. 26)}$$

$$S_{xx}(\vec{Q}, \omega) = (N/2 \pi) \int \exp(-i \omega t)\, \mathrm{d}\, t \langle \hat{X}^{\mathrm{x}}(\vec{Q}, 0) \hat{X}(\vec{Q}, t) \rangle, \qquad \text{(IX. 27)}$$

$$S_{Nx}(\vec{Q}, \omega) = (2 \pi)^{-1} \int \exp(-i \omega t)\, \mathrm{d}\, t \langle \hat{N}^{\mathrm{x}}(\vec{Q}, 0) \hat{X}(\hat{Q}, t) + \\ + \hat{N}(\vec{Q}, t) \hat{X}^{\mathrm{x}}(\vec{Q}, 0) \rangle. \qquad \text{(IX. 28)}$$

Функции $S_{NN}(\vec{Q}, \omega)$, $S_{xx}(\vec{Q}, \omega)$ и $S_{Nx}(\vec{Q}, \omega)$ А. Бхатия и Д. Торнтон [85] назвали динамическими структурными факторами бинарного сплава.

На основании формулы (IX. 18) с учетом выражения (IX. 25), равенства вида

$$S_{NN}(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \beta \omega / [e^{\beta \omega} - 1] \right\} S_{NN}(\vec{Q}, \omega)\, \mathrm{d}\, \omega \qquad \text{(IX. 29)}$$

и аналогичных (IX. 29) соотношений для $S_{xx}(\vec{Q})$ и $S_{Nx}(\vec{Q})$ получим окончательно выражение для интенсивности рассеяния $I(\vec{Q})$ в следующем виде

$$I(\vec{Q}) = (\bar{W})^2 S_{NN}(\vec{Q}) + (W_1 - W_2)^2 S_{xx}(\vec{Q}) + \\ + 2 \bar{W}(W_1 - W_2) S_{Nx}(\vec{Q}). \qquad \text{(IX. 30)}$$

Это соотношение справедливо при любых температурах и применимо для твердых и жидких сплавов.

Проанализируем более подробно случай высоких температур. При $T > \theta_D$, где θ_D — температура Дебая, рассеяние можно считать упругим, следовательно, справедливо неравенство $\beta \omega \ll 1$. Учитывая это, множитель $\beta \omega / (e^{\beta \omega} - 1)$ в выражении (IX. 29) можно принять равным единице. При выполнении этого условия интегрирование по ω

соотношений вида (IX. 29) с учетом (IX. 26) – (IX. 28) дает дельта-функцию $\delta(t)$

$$\int \exp(-i\omega t)\,\mathrm{d}\omega = 2\pi\delta(t). \qquad \text{(IX. 31)}$$

Последующее интегрирование этих выражений по t приводит к уравнениям

$$S_{NN}(\vec{Q}) = N^{-1} \langle N^*(\vec{Q})\, N(\vec{Q}) \rangle, \qquad \text{(IX. 32)}$$

$$S_{xx}(\vec{Q}) = N \langle X^*(\vec{Q})\, X(\vec{Q}) \rangle, \qquad \text{(IX. 33)}$$

$$S_{Nx}(\vec{Q}) = Re \langle N^*(\vec{Q})\, X(Q) \rangle, \qquad \text{(IX. 34)}$$

где все величины и $N(\vec{Q})$, и $X(\vec{Q})$ относятся к одному и тому же моменту времени и, следовательно, могут не рассматриваться как квантовые операторы, индекс „*" указывает на взаимное сопряжение. Для жидкости из соображений симметрии структурные факторы, определяемые выражениями (IX. 32) – (IX. 34), зависят только от абсолютной величины вектора Q. Позднее Бхатия и Рэтти [515] обобщили эти выражения на случай многокомпонентных растворов.

На основании формул (IX. 32) – (IX. 34) с учетом определений (IX. 15) и (IX. 17) для $\hat{X}_l(\vec{Q}, t)$ и $\hat{N}(\vec{Q}, t)$ соответственно, легко убедиться, что в длинноволновом пределе ($Q = 0$) рассматриваемые структурные факторы бинарных жидких смесей приобретают простой физический смысл, а именно

$$S_{NN}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / N, \qquad \text{(IX. 35)}$$

$$S_{xx}(0) = N \langle (\Delta x)^2 \rangle, \qquad \text{(IX. 36)}$$

$$S_{Nx}(0) = \langle \Delta N \Delta x \rangle, \qquad \text{(IX. 37)}$$

где $\langle (\Delta N)^2 \rangle$, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ – среднеквадратичные флуктуации плотности числа частиц и концентрации соответственно, $\langle \Delta N \Delta x \rangle$ – средние корреляции между этими двумя флуктуациями.

Таким образом, благодаря работам Бхатии и Торнтона [85, 513] представление о флуктуациях плотности и концентрации как характеристиках структуры раствора [86, 199, 500] приобрело строгую математическую форму. Назовем эти характеристики флуктуационными структурными факторами. Методы статистической термодинамики [198, 496, 497] позволяют связать особенности структуры раствора, описываемой в терминах флуктуационных структурных факторов $S_{xx}(0)$, $S_{Nx}(0)$ и $S_{NN}(0)$, непосредственно с его термодинамическими свойствами.

Рассмотрим основные соотношения, характеризующие указанные взаимосвязи. Представление о флуктуациях концентрации впервые ввел М. Смолуховский на основании теоретического обобщения работ Д.П. Коновалова о давлении насыщенного пара [199, 516]. Выводы М. Смолуховского, носившие в основном качественный характер, получили дальнейшее развитие в работах по вопросам теории флуктуаций и рас-

сеяния света А. Эйнштейна [517] и других авторов. Термодинамическая теория флуктуаций, предложенная А. Эйнштейном, позволяет находить малые флуктуации величин, поведение которых является классическим. В общем случае выражения для оценки флуктуаций величин, не зависящих от природы и масштаба самих флуктуаций, получают из распределений Гиббса (большого канонического и канонического) [1].

Физические процессы, представляющие флуктуации плотности числа частиц и концентрации в бинарном растворе, можно рассматривать как флуктуации числа частиц в заданном объеме раствора (V = const, N_1 и N_2 меняются).

Пусть N_1 и N_2 – числа молей компонентов 1 и 2 в замкнутом объеме раствора (V = const), погруженном в термостат, с которым раствор находится в равновесии (T = const) и может обмениваться частицами. Предположим, что флуктуационный процесс состоит в нарушении равновесия раствора с термостатом при равеновесии внутри раствора. Ограничимся рассмотрением малых по размеру флуктуаций числа частиц ΔN_1 и ΔN_2 т.е. исключим из рассмотрения вблизи критической точки равновесия жидкость – пар или жидкость – жидкость и области двухфазного равновесия. Тогда для нахождения интересующих нас флуктуаций плотности числа частиц ΔN и концентрации Δx в растворе можно использовать формулу, предложенную Эйнштейном,

$$\mathrm{d}\, W(y) = A\, l^{\Delta S/k}\, \mathrm{d}\, y, \qquad \text{(IX. 38)}$$

где $W(y)$ – вероятность флуктуации произвольной величины, y, A – нормировочный множитель, $\Delta S = (S' - S)$ – разница между энтропией системы в данном состоянии и энтропией равновесий системы.

На основании равенства (IX. 38), согласно работе [198], для квазизамкнутой системы, плотность распределения вероятностей флуктуаций числа частиц 1 и 2 в растворе при $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$ определится из выражения

$$W = W_0 \exp\Big[-\sum_{i,\,j=1} (\partial \mu_i/\partial N_j)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}} \times$$

$$\times\ \Delta N_i\, \Delta N_j/(2\,k\,T)\Big], \qquad \text{(IX. 39)}$$

где W_0 – нормировочный множитель, $\tilde{\mu}_i$ – химический потенциал i-того компонента в расчете на одну частицу, $\Delta N_j = N_j - \bar{N}_j$, T – температура термостата.

С помощью соотношения

$$(\partial \tilde{\mu}_i/\partial N_j)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}} = (\partial \tilde{\mu}_j/\partial N_j)_{T,\,V,\,N_{j\neq i}} =$$

$$= (\partial \tilde{\mu}_i/\partial N_j)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} + (\partial \tilde{\mu}_i/\partial p)_{T,\,N}\,(\partial p/\partial N_j)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}} \qquad \text{(IX. 40)}$$

перейдем от переменных T, V, N_j к новым переменным T, p, N_j.

Из условия полного дифференциала для $V = f(p, N_1, N_2)$ при T = = const и V = const имеем равенство

$$(\partial\, p/\partial\, N_j)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}} = -(\partial\, V/\partial\, N_j)_{p,\,T,\,N_{i\neq j}} / (\partial\, V/\partial\, p)_{T,\,N}. \quad \text{(IX. 41)}$$

С учетом его на основе формулы (IX. 40) получим

$$(\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}} = (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,p,\,N_{i\neq j}} +$$

$$+ \tilde{v}_i\, \tilde{v}_j/(V\beta_T), \quad \text{(IX. 42)}$$

где $\tilde{v}_i$ – парциальный мольный объем i-того компонента в расчете на одну частицу, β_T – изотермическая сжимаемость раствора заданной концентрации, V – объем раствора, которые, согласно работе [102], задаются выражениями

$$\tilde{v}_i = (\partial\, V/\partial\, N_i)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}}, \quad \text{(IX. 43)}$$

$$\beta_T = -V^{-1}(\partial\, V/\partial\, p)_{T,\,N}, \quad \text{(IX. 44)}$$

$$V = N_1\, \tilde{v}_1 + N_2\, \tilde{v}_2. \quad \text{(IX. 45)}$$

После подстановки соотношения (IX. 42) в формулу (IX. 39) можем записать

$$W = W_0 \exp\left\{-[(V\beta_T)^{-1}(\tilde{v}_1\, \Delta N_1 + \tilde{v}_2\, \Delta N_2)^2 +\right.$$

$$\left. + \sum_{i,\,j=1}^{2} (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,p,\,N_{i\neq j}}\, \Delta N_i\, \Delta N_j]/(k\,T)\right\}. \quad \text{(IX. 46)}$$

Раскрывая сумму в этом выражении с учетом соотношения Гиббса – Дюгема [4, 102] вида

$$\sum_{i=1}^{2} N_i\, (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,p,\,N_{i\neq j}} = 0, \quad \text{или}$$

$$\sum_{i=1}^{2} N_i (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_i)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} = 0,$$

нетрудно убедиться, что

$$\sum_{i,\,j=1}^{2} (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,p,\,N_{i\neq j}}\, \Delta N_i\, \Delta N_j =$$

$$= x_2^{-2}(\partial\, \tilde{\mu}_1/\partial\, N_1)_{T,\,p,\,N_2}[(1 - x_1)\, \Delta N_1 - x_1\, \Delta N_2]. \quad \text{(IX. 47)}$$

Учитывая, что

$$x_2^{-2}(\partial\, \tilde{\mu}_1/\partial\, N_1)_{T,\,p,\,N_2} = N^{-2}(\partial^2\, G/\partial\, x^2)_{T,\,p} \quad \text{(IX. 48)}$$

и принимая во внимание выражение для флуктуации концентрации вида

$$N\, \Delta x_1 = (1 - x_1)\, \Delta N_1 - x_1\, \Delta N_2, \quad \text{(IX. 49)}$$

сумму в формуле (IX. 47) перепишем окончательно в виде

$$\sum_{i,\,j=1}^{2} (\partial\, \tilde{\mu}_i/\partial\, N_j)_{T,\,p,\,N_{i\neq j}}\, \Delta N_i\, \Delta N_j =$$

$$= (\partial^2\, G/\partial\, x^2)_{T,\,p}\, (\Delta x)^2, \quad \text{(IX. 50)}$$

где G – энергия Гиббса раствора заданного состава.

С помощью выражения (IX. 49) и равенства

$$\Delta N = \Delta N_1 + \Delta N_2 \qquad \text{(IX. 51)}$$

квадрат суммы в уравнении (IX. 46) можно преобразовать к виду

$$(\tilde{\nu}_1 \Delta N_1 + \tilde{\nu}_2 \Delta N_2)^2 = [\Delta N + N(\Delta x_1)\delta]^2 V^2 N^{-2}, \qquad \text{(IX. 52)}$$

где

$$\delta = (\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)/(\bar{\nu}_1 x_1 + \bar{\nu}_2 x_2) = (\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)/V = V^{-1}(\partial V/\partial x_1)_{T,p}. \qquad \text{(IX. 53)}$$

С учетом формул (IX. 50) и (IX. 52) перепишем выражение (IX. 46) для плотности распределения вероятностей флуктуаций ΔN и Δx_i в окончательном виде

$$W = W_0 \exp\left\{-\frac{V}{2kT\beta_T N^2}(\Delta N)^2 + \frac{V\delta}{k_Б T \beta_T N}\Delta N \Delta x_1 + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{V\delta^2}{2kT\beta_T} + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{p,T}\right](\Delta x_1)^2\right\}. \qquad \text{(IX. 54)}$$

Отсюда видно, что флуктуации плотности числа частиц ΔN и концентрации Δx_l являются зависимыми. Учитывая, что флуктуации величин N и x_l и корреляции между ними ($\Delta N \Delta x_l$) распределены по нормальному (гауссову) закону, на основании уравнения (IX. 54) в соответствии с работой [518] легко найдем их среднее значение

$$\langle(\Delta N)^2\rangle/N = RT\beta_T/V + \delta^2 RT/(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,T}, \qquad \text{(IX. 55)}$$

$$\langle(\Delta x_1)^2\rangle N = RT/(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,T}, \qquad \text{(IX. 56)}$$

$$\langle(\Delta N \Delta x_1)\rangle = -\delta RT/(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,T}. \qquad \text{(IX. 57)}$$

Подставив эти соотношения в выражения (IX. 35) – (IX. 37), получим формулы, связывающие структурные факторы $S_{NN}(0)$, $S_{xx}(0)$ и $S_{Nx}(0)$ с термодинамическими функциями раствора, вида

$$S_{xx}(0) = RT/(\partial^2 g/\partial x^2)^L_{p,T}, \qquad \text{(IX. 58)}$$

$$S_{NN}(0) = RT\beta_T/v + \delta^2 S_{xx}(0), \qquad \text{(IX. 59)}$$

$$S_{Nx}(0) = -\delta S_{xx}(0). \qquad \text{(IX. 60)}$$

Обобщение выражения (IX. 55) на случай многокомпонентного раствора выполнил Т. Хилл [496], исходя из большого канонического распределения Гиббса.

Таким образом, из выражений (IX. 58) – (IX. 60), следует, что между конкретными характеристиками структуры раствора и второй производной энергии Гиббса смеси по концентрации существует строгая взаимосвязь. Следовательно, для расчета рассматриваемых структурных факторов бинарного раствора необходимо отыскивать величину

$(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,\ T}$. Это можно сделать, учитывая данные соответствующих фазовых диаграмм. Рассмотрим возможности использования данных о гетерогенных равновесиях для оценки характеристик структуры.

2. Расчет характеристик структуры жидких растворов в бинарных системах на основе данных по фазовым равновесиям

Чтобы установить взаимосвязь фазовой диаграммы с характеристиками структуры растворов в соответствии с нашими работами [119, 519] проанализируем уравнения кривых моновариантных равновесий в бинарных системах с различным характером взаимодействия между компонентами в дифференциальной форме записи.

Используя уравнение Ван-дер-Ваальса [31, 32, 117], при p = const получим следующие соотношения, выражающие функциальную зависимость температур ликвидуса и солидуса от состава в системах с непрерывным рядом твердых растворов или эвтектического типа

$$(\partial T/\partial x_i)_p^L = -\frac{(x_i^S - x_i^L)T}{\bar{q}^{L\to S}}(\partial^2 g/\partial x_i^2)_{p,\ T}^L, \qquad \text{(IX. 61)}$$

$$(\partial T/\partial x_i)_p^S = -\frac{(x_i^L - x_i^S)T}{\bar{q}^{S\to L}}(\partial^2 g/\partial x_i^2)_{p,\ T}^S. \qquad \text{(IX. 62)}$$

В бинарных системах с простой эвтектикой, когда взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии пренебрежимо мала, выражение (IX. 61) упрощается:

$$(\partial T/\partial x_2)_p^L = \frac{x_2^L\ T}{\bar{q}_1^{L\to S}}(\partial^2 g/\partial x^2)_{p,\ T}^L \qquad \text{(IX. 63)}$$

или

$$(\partial T/\partial x_1)_p^L = \frac{x_1^L\ T}{\bar{q}_2^{L\to S}}(\partial^2 g/\partial x^2)_{T,\ p}^L, \qquad \text{(IX. 64)}$$

где $\bar{q}_i^{L\to S}$ – дифференциальная мольная теплота кристаллизации i-того компонента из насыщенного раствора.

Аналогичный способ рассмотрения, основанный на использовании дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса, в приложении к двухкомпонентным системам с конгруэнтно плавящимися соединениями, характеризующимися узкой областью гомогенности, в соответствии с работой [117], приводит к следующему выражению для производной

$$(\partial T/\partial x_2)_p^L = -\frac{T(nx_1^L - nx_2^L)}{q_{A_mB_n}^{L\to S}}(\partial^2 g/\partial x^2)_{T,\ p}^L, \qquad \text{(IX. 65)}$$

где $q_{A_mB_n}^{L\to S}$ – мольная теплота образования промежуточной твердой фазы из насыщенного жидкого раствора.

Подставим в выражения (IX. 61) – (IX. 65) величину второй производной энергии Гиббса по концентрации из уравнений (IX. 56) и (IX. 58),

а затем решим их относительно $S^L_{xx}(0)$ и $\langle (\Delta x)^2 \rangle^S$. Тогда в системах, где фазовые равновесия соответствуют диаграммам типа "сигары" или с эвтектикой, будем иметь для жидких растворов равенство вида

$$S^L_{xx}(0) = -\frac{(x_i^S - x_i^L) R T^2}{\bar{q}^{L \to S}} (\partial T / \partial x_i^L)_p^{-1}, \qquad \text{(IX. 66)}$$

а для твердых растворов соотношение*

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle^S = -\frac{(x_i^L - x_i^S)}{\bar{q}^{S \to L}} (\partial T / \partial x_i^S)_p^{-1}. \qquad \text{(IX. 67)}$$

В частном случае систем с простой эвтектикой для ветви, отвечающей первичной кристаллизации первого компонента, получим

$$S^L_{xx}(0) = \frac{x_2^L R T^2}{\bar{q}_1^{L \to S}} (\partial T / \partial x_2^L)_p^{-1} \qquad \text{(IX. 68)}$$

и аналогично для двугой ветви, отвечающей первичной кристаллизации второго компонента,

$$S^L_{xx}(0) = \frac{x_1^L R T^2}{\bar{q}_2^{L \to S}} (\partial T / \partial x_1^L)_p^{-1}. \qquad \text{(IX. 69)}$$

В системах с конгруэнтно плавящимися соединениями структурный фактор жидких растворов $S^L_{xx}(0)$ на участке, отвечающем равновесию насыщенных растворов с соединением $A_m B_n$, можно найти из выражения

$$S^L_{xx}(0) = -\frac{R T^2 (n x_1^L - m x_2^L)}{q^{L \to S}_{A_m B_n}} (\partial T / \partial x_2^L)_p^{-1}. \qquad \text{(IX. 70)}$$

Аналогичные (IX. 66) – (IX. 70) соотношения были получены в работах Н. Марча и А. Бхатии [216, 504, 520 – 524] на основе гиббсовского условия гетерогенного равновесия, записанного в виде равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Вполне очевидно, что предложенный нами подход к решению задачи с использованием дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса более удобен, так как сразу позволяет выйти на строгие уравнения взаимосвязи флуктуационных структурных факторов с характеристиками гетерогенного равновесия.

На основании соотношений (IX. 66), (IX. 70) можно заключить, что в длинноволновом пределе структурный фактор $S^L_{xx}(0)$ жидких растворов, отвечающий корреляции концентрация – концентрация, прямым образом определяется крутизной соответствующих линий моно-

---

* В соответствии с работой А. Бхатии и Д. Торнтона [513] для твердых сплавов величина $\langle (\Delta x)^2 \rangle^S$ не имеет смысла структурного фактора $S^S_{xx}(\vec{Q})$ в длинноволновом пределе.

вариантных равновесий. Чем меньше крутизна линии ликвидуса, т.е. иными словами, чем более полога кривая моновариантного равновесия, тем больше величина $S^L_{xx}(0)$, что означает стремление системы к упорядочению типа расслаивания. И наоборот, увеличение крутизны ликвидуса приводит к уменьшению $S^L_{xx}(0)$, что соответствует тенденции к упорядочению типа химического соединения.

При достаточно надежном массиве экспериментальных данных величину производной $(\partial T/\partial x_i)^L_p$ можно определить непосредственно из диаграммы фазовых равновесий. Помимо этой производной для расчетов структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ по уравнениям (IX. 66) – (IX. 70) необходимо знать величину дифференциальной мольной теплоты $\bar{q}^{L\to S}$.

Непосредственно на опыте эта величина не определяется, однако ее можно оценить на основе экспериментальных данных по теплотам и температурам плавления компонентов и промежуточных фаз с привлечением значений коэффициентов активностей компонентов в растворах (с учетом их температурной зависимости) либо значений теплот смешения при образовании соответствующих растворов.

Проиллюстрируем возможность использования полученных соотношений (IX. 66) – (IX. 70) $S^L_{xx}(0)$ для оценки структурных факторов жидких растворов в системах с непрерывным рядом твердых растворов эвтектического типа и с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами.

Нами были рассмотрены представляющие указанные типы пять систем: висмут – сурьма, германий – алюминий, галлий – сурьма, кадмий – сурьма и магний – олово. По имеющимся данным [400, 525, 526] в системе Bi – Sb образуются непрерывные ряды твердых и жидких растворов; в системе Ge – Al общий характер взаимодействия описывается диаграммой состояний эвтектического типа с незначительной растворимостью в твердом состоянии, а в системах Ga – Sb, Cd – Sb и Mg – Sn образуются устойчивые конгруэнтно плавящиеся соединения GaSb, CdSb и Mg_2Sn. С учетом характера фазовых равновесий расчеты $S^L_{xx}(0)$ в системе Bi – Sb проводили по формуле (IX. 66), в системе Ge – Al по уравнениям (IX. 68) и (IX. 69), а в системах Ga – Sb, Cd – Sb и Mg – Sn с помощью соотношений (IX. 70) для участка, отвечающего первичной кристаллизации соединения, и (IX. 68) или (IX. 69) для областей, соответствующих образованию из расплава первичных кристаллов компонентов (либо твердых растворов на их основе). Величину производной $(\partial T/\partial x_i)^L_p$ получали дифференцированием уравнений кривых моновариантных равновесий, которые находили, обрабатывая массив экспериментальных значений температур ликвидуса методом наименьших квадратов с использованием сплайн-функций. Коэффициенты этих уравнений рассчитывали на ЭВМ по специально разработанным программам на алгоритмическом языке ФОРТРАН-4. Полученные таким путем значения производных $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x_i)^L_p$, опреде-

Таблица 16. **Значения структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системах Bi – Sb, Ge – Al, Ga – Sb, Cd – Sb и Mg – Sn, рассчитанные из данных по фазовым равновесиям**

Система	x_2, мол. доля*	$T_{лик}$, К	$(dT/dx^L_2)_p$, К	$-\bar{q}^{L\to S}/4{,}186$, Дж/моль	$S^L_{xx}(0)$
Bi – Sb	0,10 (0,29)	586	448	3289	0,09
	0,20 (0,53)	627	425	3829	0,16
	0,30 (0,67)	672	404	4186	0,20
	0,40 (0,76)	711	377	4291	0,22
	0,50 (0,84)	750	355	4435	0,24
	0,60 (0,90)	785	333	4494	0,24
	0,70 (0,93)	818	310	4574	0,22
	0,80 (0,95)	850	283	4611	0,17
	0,90 (0,98)	873	255	4655	0,10
Ge – Al	0,10	848	745	2580	0,07
	0,20	784	841	2535	0,11
	0,295	697	918	2402	0,13
	0,40	830	882	7463	0,13
	0,50	930	810	7921	0,13
	0,60	1020	738	8315	0,13
	0,70	1088	630	8545	0,13
	0,80	1145	510	8748	0,12
	0,90	1194	386	8845	0,08
Ga – Sb	0,10	849	925	14946	0,08
	0,15	884	617	14812	0,12
	0,20	912	500	14785	0,13
	0,25	935	404	14840	0,14
	0,30	952	316	14899	0,15
	0,35	967	233	14959	0,16
	0,40	976	154	15014	0,16
	0,45	981	85	15044	0,15
	0,55	980,5	–90	15045	0,14
	0,60	976	–151	15018	0,17
	0,65	966	–232	14972	0,16
	0,70	955	–317	14962	0,15
	0,75	934	–409	14852	0,14
	0,80	911	–509	14776	0,13
	0,87	873	–655	14624	0,12
Cd – Sb	0,10	582	549	5863	0,08
	0,15	606	516	5500	0,09
	0,20	625	408	5597	0,11
	0,25	648	419	5258	0,10
	0,30	677	372	5256	0,09
	0,35	698	312	5308	0,09
	0,40	715	219	5419	0,09
	0,45	726	112	5512	0,11
	0,54	726	–66	5522	0,12
	0,60	741	575	4819	0,16
	0,65	755	495	4795	0,17
	0,70	794	460	4749	0,17
	0,75	813	429	4697	0,16
	0,80	833	400	4677	0,15
	0,85	853	366	4673	0,13

Продолжение табл. 16

Система	x_2, мол. доля*	$T_{лик}$, К	$(dT/dx_2^L)_p$, К	$-\bar{q}^{L\to S}/4{,}186$, Дж/моль	$S_{xx}^L(0)$
	0,90	870	336	4677	0,10
	0,95	887	305	4683	0,05
Mg – Sn	0,105	837	1400	4769	0,05
	0,15	885	1300	4487	0,05
	0,20	941	1138	4350	0,06
	0,25	1012	915	4438	0,04
	0,30	1041	480	4889	0,03
	0,35	1042	–200	4976	0,04
	0,40	1010	–600	4830	0,05
	0,45	986	–900	4727	0,05
	0,50	945	–1005	4533	0,07
	0,55	898	–1045	4307	0,08
	0,60	811	–1068	4082	0,09
	0,65	772	–1085	3804	0,09
	0,70	710	–1105	3560	0,09
	0,75	660	–1115	3331	0,10
	0,80	608	–1125	3239	0,09
	0,85	548	–1135	3046	0,09
	0,90	493	–1140	2999	0,08

* В скобках приведены мольные доли для твердых растворов.

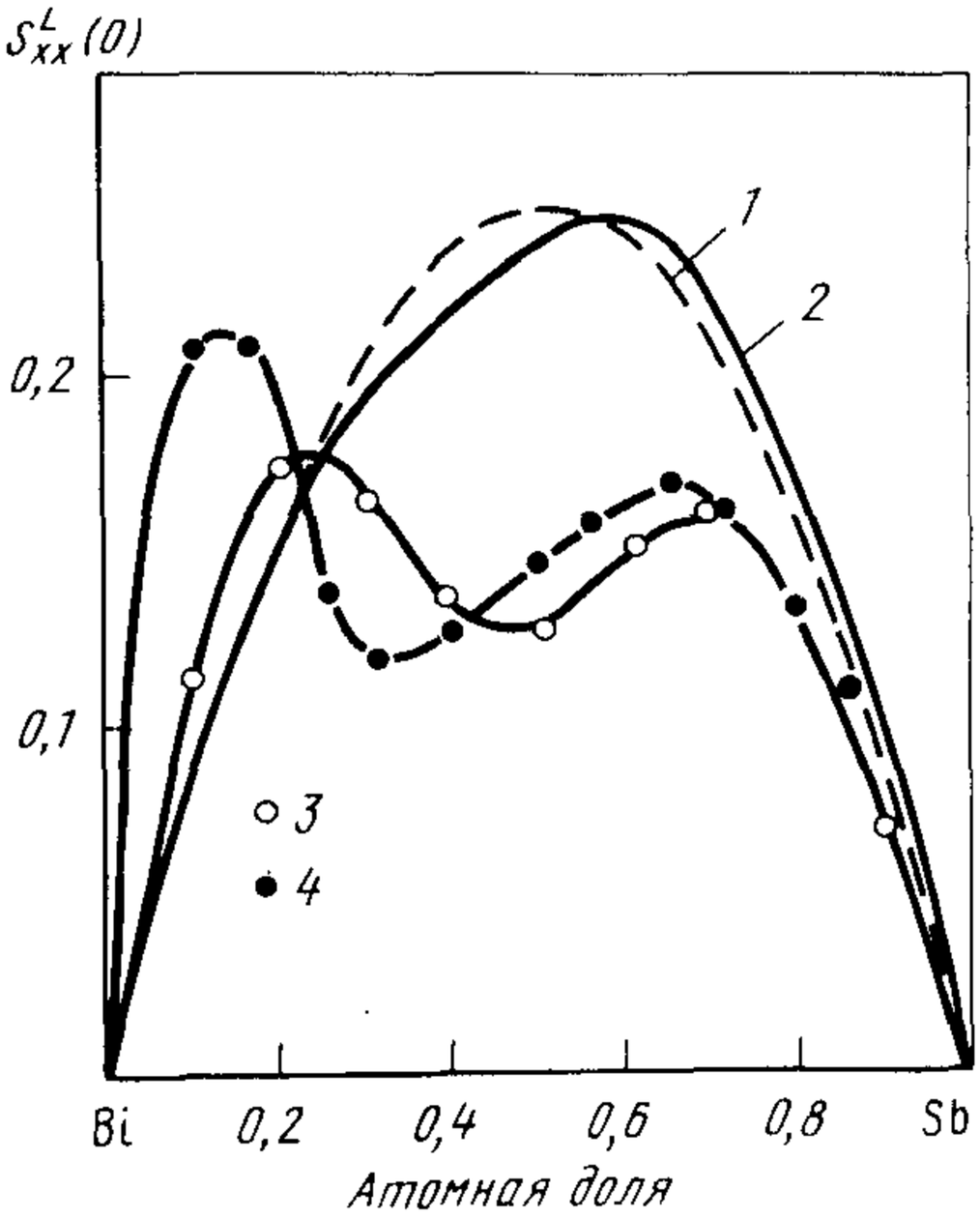
ляющие крутизну хода кривых ликвидуса в системах Bi – Sb, Ge – Al, Ga – Sb, Cd – Sb и Mg – Sn, приведены в табл. 16.

Необходимую для расчета величину дифференциальной мольной теплоты кристаллизации оценивали по методике, описанной в работе [116] с привлечением экспериментальных данных работ [324, 385, 429, 527 – 530].

Общий характер температурно-концентрационной (вдоль соответствующих кривых ликвидуса) зависимости величины $S_{xx}^L(0)$ показан на рис. 91 – 95. На эти же графики нанесены результаты расчетов проведенных на основе литературных данных о термодинамических свойствах.

Нетрудно видеть, что во всех рассматриваемых системах, за исключением $S_{xx}^L(0)$, наблюдается удовлетворительное согласие результатов расчета $S_{xx}^L(0)$ из данных по фазовой диаграмме и на основе исследований термодинамических свойств. Некоторые расхождения можно объяснить влиянием температурного фактора и совокупности погрешностей, вносимых при оценках соответствующих величин.

Четко выраженный минимум на составах соединений GaSb и Mg_2Sn свидетельствует о присутствии в растворах ассоциатов соответствующего состава. Наоборот, в системе Cd – Sb минимум на кривой $S_{xx}^L(0) = f(x, T)$ смещен относительно состава 1 : 1 в сторону сплавов, обогащенных кадмием. Это, а также асимметричный характер кривой



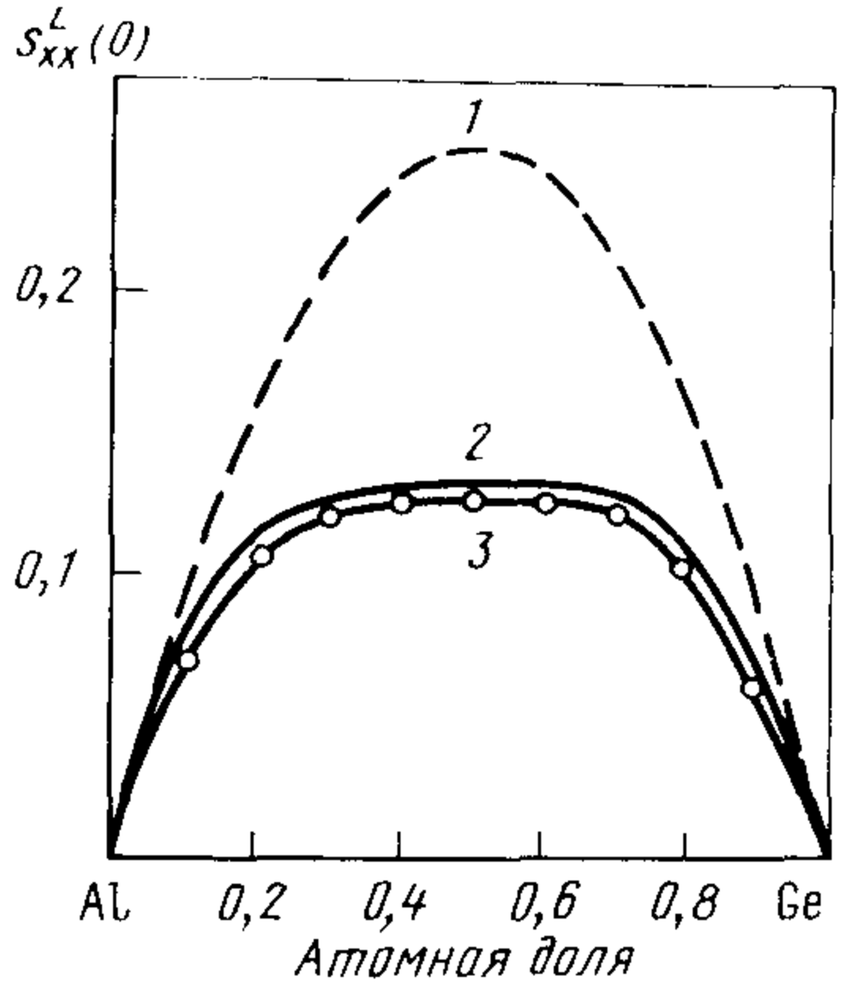


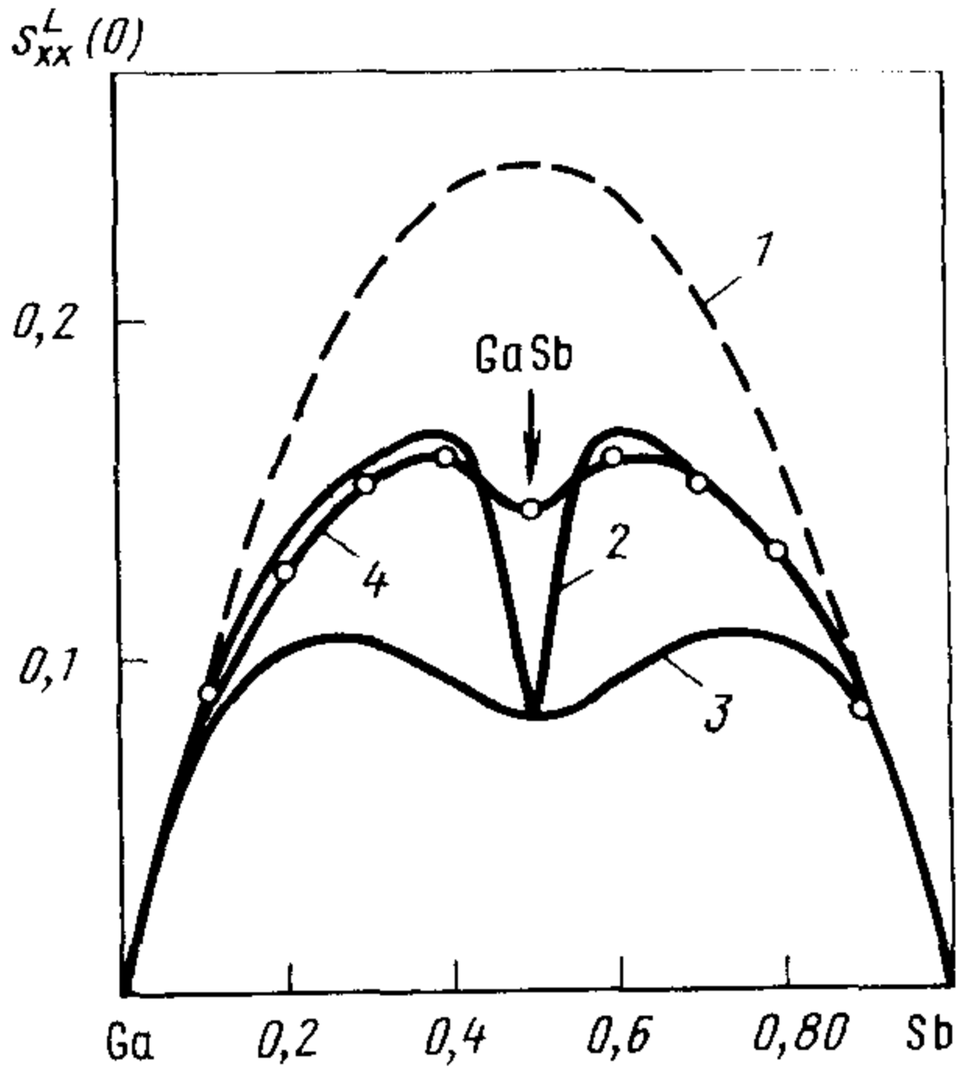
Рис. 91. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системе Bi -- Sb:
1 – по модели идеального раствора; *2* – вдоль кривой ликвидуса по данным фазовой диаграммы; *3, 4* – по модели идеального ассоциированного раствора при 1200 К (расчет на основе экспериментальных данных по активностям компонентов [324]: $3 - a_{Bi}$; $4 - a_{Sb}$

Рис. 92. Измерение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системе Al – Ge:
1, 2 – то же, что на рис. 91; *3* – по модели идеального ассоциированного раствора при температуре 1200 К [324]

$S^L_{xx}(0) = f(x, T)$ указывает на возможность образования в жидких растворах этой системы ассоциатов более сложного состава в соответствии с имеющимися данными об образовании метастабильных промежуточных фаз Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 [400, 529, 532, 533]. Характер температурно-концентрационной зависимости $S^L_{xx}(0)$ в системе Ge – Al свидетельствует об отсутствии структурных изменений в достаточно широком диапазоне концентраций. Отсюда же можно сделать вывод о несущественном влиянии температурного фактора на величину $S^L_{xx}(0)$, поскольку изменения температуры вдоль кривой ликвидуса достигают значительной величины (порядка 500 К), а полученная зависимость практически совпадает с изотермой при 1200 К.

В системе Bi – Sb величины $S^L_{xx}(0)$ практически совпадают с идеальной кривой. Имеющиеся же данные о термодинамических свойствах показывают заметные отрицательные отклонения от идеального поведения концентрационной зависимости $S^L_{xx}(0)$. Причиной расхождения может быть, по нашему мнению, недостаточно надежная оценка термодинамических характеристик в системе Bi – Sb.

В заключение отметим, что рассмотренный нами метод расчета величины структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ на основе данных по фазовым



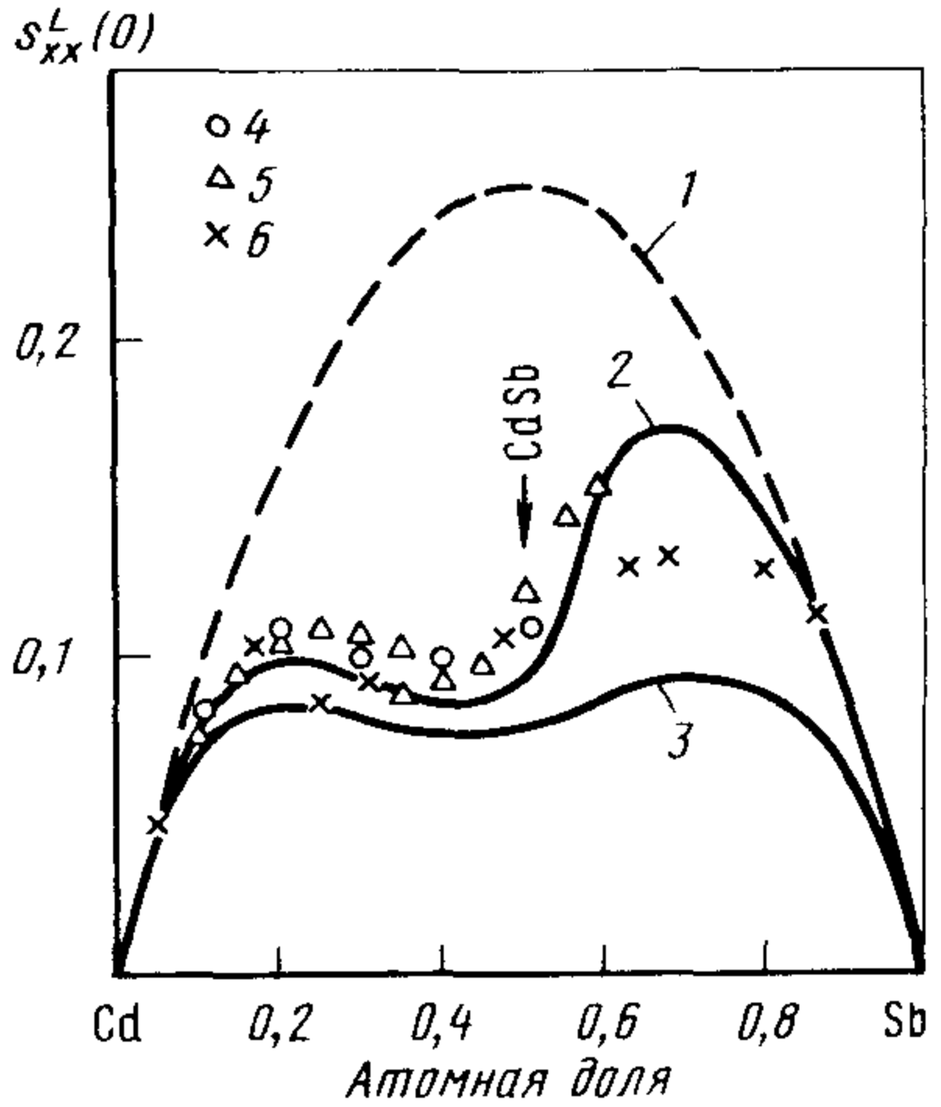


Рис. 93. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системе Ga – Sb:
1, *2* – то же, что на рис. 91, *3*, *4* – по модели идеального ассоциированного раствора (*3* – при $T^o_{m,\,GaSb}$ на основе ρ^L_{max}; *4* – при 1000 К из значений a^L_{Ga} [534]

Рис. 94. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системе Cd – Sb:
1, *2* – то же, что на рис. 91; *3* – *6* – по модели идеального ассоциированного раствора при $T^o_{m,\,CdSb}$ на основе ρ^L_{max} (*3*); из значений a^L_{Cd} для разных температур:
4 – [324]; *5* – [451]; *6* – [535]

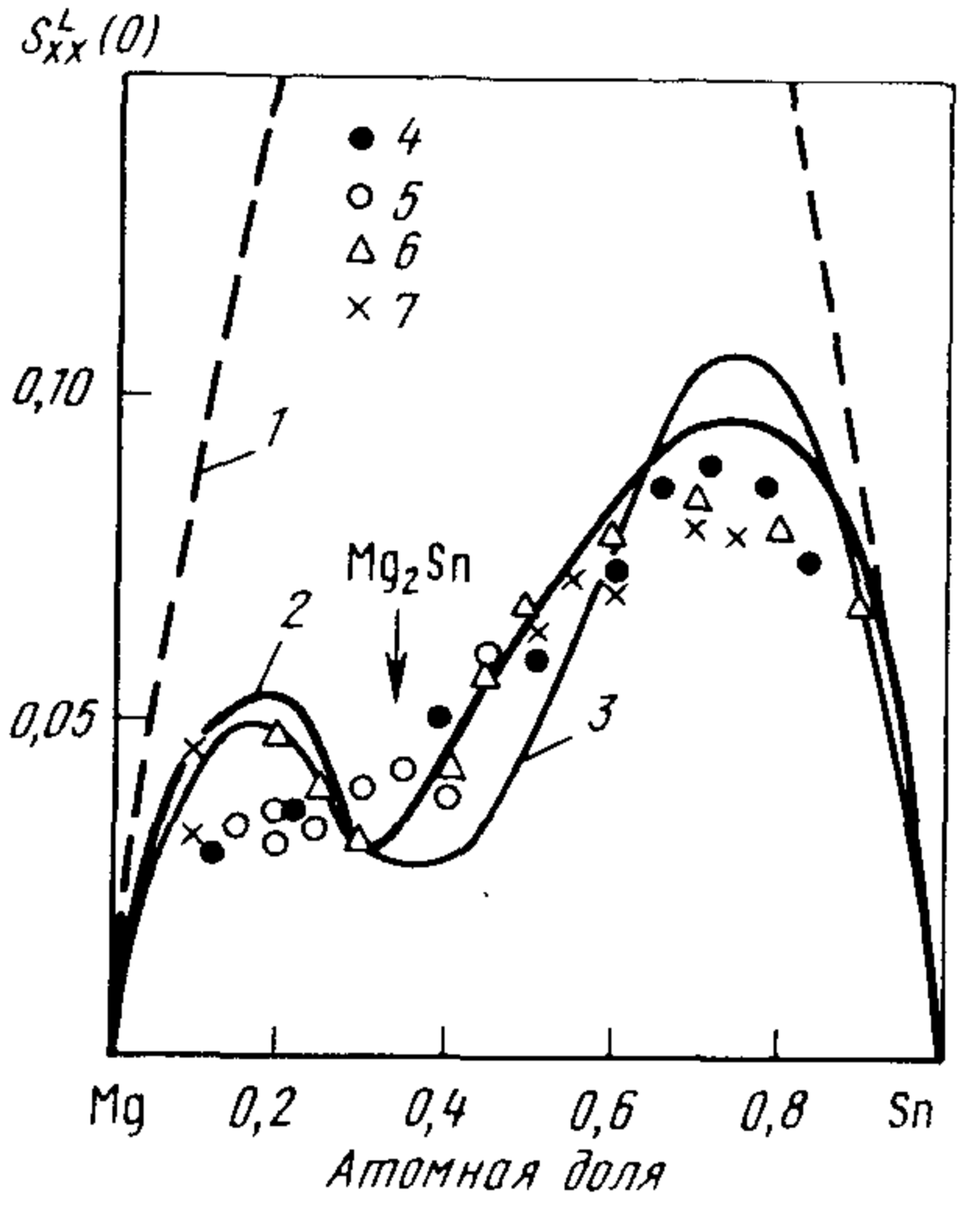


Рис. 95. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системе Mg – Sn:
1, *2* – то же, что на рис. 91; *3* – *7* – по модели идеального ассоциированного раствора при $T^o_{m,\,Mg_2Sn}$ из значений ρ^L_{max} (*3*) и a^L_{Mg} для разных температур:
4 – [324], *5* – [377], *6* – [385], *7* – [536]

равновесиям наглядно иллюстрирует тот факт, что диаграмма состояния может служить источником полезной информации о структуре растворов, по крайней мере, в бинарных системах.

3. Оценка структурных факторов $S^L_{xx}(0)$, $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями на основе данных по кривизне ликвидуса

Системы с конгруэнтно плавящимися частично диссоциирующими соединениями целесообразно рассматривать на основе моделей, реально учитывающих наличие ассоциатов в растворе, таких как модель идеального ассоциированного раствора либо ее модификации. При оценках структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ это приобретает особый смысл, поскольку указанную величину можно рассчитать на основе данных о кривизне ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения [448, 539, 540].

Рассмотрим методику оценки структурных факторов $S^L_{xx}(0)$, $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ в системах с конгруэнтно плавящимися частично диссоциирующими соединениями для модели ассоциированного раствора. Согласно работам [537, 538], указанные величины можно рассчитать, располагая данными о константах равновесия протекающих в растворах реакций, свойствах чистых компонентов и образующихся в системе конгруэнтно плавящихся частично диссоциирующих соединений.

В соответствии с законом сохранения масс для одного брутто-моля двухкомпонентного раствора,содержащего, кроме отдельных атомов A и B, также и химические комплексы $A_{m_j}B_{n_j}$, где j равно $3, 4, 5, \ldots, k$ (k – общее число молекулярных форм в растворе), справедливы равенства

$$n_1^* = 1 - x_2 - \sum_{j=3}^{k} m_j n_j^*, \qquad \text{(IX. 71)}$$

$$n_2^* = x_2 - \sum_{j=3}^{k} n_j n_j^*, \qquad \text{(IX. 72)}$$

$$n^* = \sum_{j=1}^{k} n_i^* = 1 - \sum_{j=3}^{k} (m_j + n_j - 1) n_j^*. \qquad \text{(IX. 73)}$$

Здесь n_i^* – число молей частицы i-того сорта в растворе, n_j^* – число молей j-того ассоциата, n^* – общее число молей частиц в одном брутто-моле раствора.

Согласно этим формулам,

$$n_1^{*\prime} = -1 - \sum_{j=3}^{k} m_j n_j^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 74)}$$

$$n_2^{*\prime} = 1 - \sum_{j=1}^{k} n_j n_j^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 75)}$$

$$n^{*\prime} = - \sum_{j=3}^{k} (m_j + n_j - 1) n_j^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 76)}$$

где штрихом обозначена первая производная по концентрации.

Принимая во внимание выражения (IX. 71) и (IX. 72), мольную энергию Гиббса жидкого двухкомпонентного раствора, в котором протекают химические реакции, согласно работе [537], можно представить в виде

$$g = \sum_{j=1}^{k} n_i^* \mu_i = (1 - x_2)\,\mu_i^\circ + x_2\,\mu_2^\circ - \sum_{j=3}^{k} n_j^*\,\Delta G_j^\circ +$$

$$+ RT \sum_{i=1}^{k} n_i^* \ln (n_i^*/n^*) + RT \sum_{i=1}^{k} n_i^* \ln \gamma_i, \qquad \text{(IX. 77)}$$

где

$$\Delta G_j^\circ = -RT \ln K_j = m_j\,\mu_1^\circ + n_j\,\mu_2^\circ - \mu_j, \qquad \text{(IX. 78)}$$

где K_j – константа диссоциации j-того ассоциата, определяемая соотношением

$$K_j = \frac{(n_1^*\,\gamma_1/n^*)^{m_j}\,(n_2^*\,\gamma_2/n^*)^{n_j}}{n_j^*\,\gamma_j/n^*}. \qquad \text{(IX. 79)}$$

Дважды продифференцировав выражение (IX. 77) по концентрации, в соответствии с работой [540] получим следующее выражение для структурного фактора жидкого двухкомпонентного раствора в системах с конгруэнтно плавящимися частично диссоциирующими соединениями:

$$S_{xx}^L(0) = \left[\sum_{i=1}^{k} \frac{(n_i^{*\prime})^2}{n_i^*} - \frac{(n^{*\prime})^2}{n^*} + RT \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i^{*\prime}\,\gamma_i'}{\gamma_i}\right]^{-1}. \qquad \text{(IX. 80)}$$

Чтобы оценить структурные факторы $S_{NN}^L(0)$ и $S_{Nx}^L(0)$, согласно формулам (IX. 58) и (IX. 59), необходимо, помимо величины $S_{xx}^L(0)$, располагать данными о снижаемости раствора и функцией δ.

Для модели идеального ассоциированного раствора указанные величины можно рассчитать следующим образом.

Из термодинамики [4, 102] известно

$$v = (\partial\, g/\partial\, p)_{T,\,x}. \qquad \text{(IX. 81)}$$

Продифференцировав уравнение (IX. 77) по давлению, получим

$$v = (1 - x_2)\,v_1^\circ + x_2\,v_2^\circ - \sum_{j=3}^{k} n_j^*\,\Delta V_j^\circ +$$

$$+ RT \sum_{j=3}^{k} n_i^* (\partial \ln \gamma_i/\partial\, p)_{T,\,x}. \qquad \text{(IX. 82)}$$

После дифференцирования (IX. 82) по концентрации с учетом соотношения (IX. 52) получим следующее выражение:

$$\delta = \frac{\dfrac{\partial}{\partial x_2}\left[-\sum_j n_j^*\,\Delta V_j^\circ + RT \sum_i n_i^* (\partial \ln \gamma_i/\partial p)_{T,\,x}\right] + v_1^\circ - v_2^\circ}{-\sum_j n_j^*\,\Delta V_j^\circ + RT \sum_i n_i^* (\partial \ln \gamma_i/\partial p)_{T,\,x} + (1 - x_2)\,v_1^\circ + x_2\,v_2^\circ}, \qquad \text{(IX. 83)}$$

где ΔV° – изменение объема раствора в результате протекания j-той реакции.

Продифференцировав (IX. 82) по давлению с учетом соотношения (IX. 44), получим выражение для изотермической сжимаемости двухкомпонентного раствора вида

$$\beta = v^{-1} \left\{ (1 - x_2)\, v_1^{\circ}\, \beta_{T,\,1} + x_2\, v_2^{\circ}\, \beta_{T,\,2} + \right.$$
$$+ \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{j=1}^{k} n_j^{*}\, \Delta V_j^{\circ} \right)_{T,\,x} - RT \sum_{i=1}^{k} n_i^{*\prime} \times$$
$$\left. \times \left(\partial^2 \ln \gamma_i / \partial p^2\right)_{T,\,x} \right\} , \qquad \text{(IX. 84)}$$

где $\beta_{T,\,1}$ и $\beta_{T,\,2}$ – изотермическая сжимаемость первого и второго компонента соответственно.

Принимая во внимание уравнение (IX. 78), на основании (IX. 84), легко убедиться, что в выражениях (IX. 83) и (IX. 84) величина ΔV_j° рассчитывается через константу равновесия j-той реакции по формуле

$$\Delta V_j^{\circ} = \left[\partial \left(\Delta G_j^{\circ}\right) / \partial p\right]_{T,\,x} = -RT \left(\partial \ln K_j / \partial p\right)_{T,\,x} . \qquad \text{(IX. 85)}$$

Итак, располагая данными о коэффициентах активности компонентов при нескольких значениях p и T для различных составов, а также данными по изотермическим сжимаемостям и мольным объемам чистых компонентов и промежуточных фаз, при помощи уравнений (IX. 80), (IX. 83) и (IX. 84), учитывая выражения (IX. 58), (IX. 59), можно рассчитать флуктуационные структурные факторы $S_{xx}^{L}(0)$, $S_{NN}^{L}(0)$ и $S_{Nx}^{L}(0)$.

Но так как в системах с промежуточными конгруэнтно плавящимися фазами отклонения от идеального поведения резко уменьшаются, если учитывают сам акт взаимодействия, сопровождающийся образованием соответствующих ассоциатов, то для решения рассматриваемой задачи можно привлечь модель идеального ассоциированного раствора, когда все $\gamma_i = 1$, и экспериментальные данные по кривизне ликвидуса в точке плавления промежуточных фаз.

Тогда уравнение (IX. 80) принимает вид

$$S_{xx}(0) = \left[\sum_{i=1}^{k} (x_i^{*\prime})^2 / n_i^{*} - (n^{*\prime})^2 / n^{*} \right] . \qquad \text{(IX. 86)}$$

Рассмотрим простой случай, когда в бинарной системе образуется один ассоциат $A_m B_n$. Допустим, что конгруэнтно плавящееся соединение $A_m B_n$, диссоциирует по схеме

$$A_m B_n \rightleftharpoons m A + n B . \qquad \text{(IX. 87)}$$

Константу диссоциации $A_m B_n$ в рассматриваемом приближении можно представить в следующей форме

$$K = \frac{(n_1^{*}/n^{*})^m (n_2^{*}/n^{*})^n}{n_{A_m B_n}^{*}/n^{*}} . \qquad \text{(IX. 88)}$$

На основе соотношений (IX. 71) – (IX. 73) для одного брутто-моля раствора, содержащего, помимо мономеров A и B, также молекулярные формы типа A_mB_n, будем иметь

$$n_1^* = 1 - x_2 - m\, n^*_{A_mB_n}, \qquad \text{(IX. 89)}$$

$$n_2^* = x_2 - n\, n^*_{A_mB_n}, \qquad \text{(IX. 90)}$$

$$n^* = \sum_{i=1}^{3} n_i^* = 1 - (m + n - 1)\, n^*_{A_mB_n}. \qquad \text{(IX. 91)}$$

Следовательно, зная константу диссоциации A_mB_n, можно по формулам (IX. 88) – (IX. 91) рассчитать значение $n^*_{A_mB_n}$ и далее соответствующие числа молей мономеров A и B и общее число молей n^* в смеси.

Согласно выражениям (IX. 74) – (IX. 76) значения производных $n_1^{*\prime}$, $n_2^{*\prime}$ и $n^{*\prime}$ можно определить из уравнений

$$n_1^{*\prime} = -1 - m\, n^{*\prime}_{A_mB_n}, \quad n_2^{*\prime} = 1 - n\, n^{*\prime}_{A_mB_n},$$

$$n^{*\prime} = -(m + n - 1)\, n^{*\prime}_{A_mB_n}. \qquad \text{(IX. 92)}$$

Производную $n^{*\prime}_{A_mB_n}$ после дифференцирования уравнения (IX. 88) по концентрации подстановки величин $n_1^{*\prime}$, $n_2^{*\prime}$ и n^* из соотношений (IX. 92) находим в следующем виде:

$$n^{*\prime}_{A_mB_n} = \frac{[(m+n)x_2 - n]\, n^*\, n^*_{A_mB_n}}{n_1^*\, n_2^*\, n^*_{A_mB_n}(m+n-1)^2 - m^2\, n_2^*\, n_{A_mB_n}\, n^* - \ldots} \ldots$$

$$\ldots \frac{}{\ldots - n^2\, n_1^*\, n^*_{A_mB_n}\, n^* - n^*\, n_1^*\, n_2^*}. \qquad \text{(IX. 93)}$$

С помощью формул (IX. 88) – (IX. 93) можно рассчитать все необходимые величины для оценки структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ по уравнению (IX. 86).

Константу диссоциации K_j нами предложено оценивать на основании данных по радиусу кривизны ликвидуса ρ_i в точке плавления соединения [372 – 374].

Метод определения термодинамических характеристик реакции диссоциации типа (IX. 87), основанный на использовании радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения, рассмотрен в гл. VIII.

Проиллюстрируем описанную выше методику расчета структурных факторов $S^L_{xx}(0)$, $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ на примере системы Ga – Sb [542 – 544], в которой, как уже отмечалось в предыдущих разделах, можно предположить присутствие в жидких растворах ассоциатов типа GaSb. Для решения этой задачи нами была рассмотрена очевидная схема диссоциации соединения GaSb на компоненты, согласно которой

$$GaSb^S \rightleftharpoons GaSb^L \rightleftharpoons Ga^L + Sb^L. \qquad \text{(IX. 94)}$$

Возможность образования других молекулярных форм в растворах Ga – Sb не учитывалась. Степень диссоциации жидкого антимонида галлия при температуре плавления соединения Ga – Sb взята из табл. 13.

Концентрационную зависимость $S^L_{xx}(0)$ жидких растворов Ga – Sb находим по формуле (IX. 80), которая в принятом приближении для рассматриваемой системы имеет вид

$$S^L_{xx}(0) = \left\{ (n^{*\prime}_1)^2/n^*_1 + (n^{*\prime}_2)^2/n^*_2 + (n^{*\prime}_{AB})^2/n^*_{AB} - \right.$$
$$\left. - (n^{*\prime})^2/n^* \right\}^{-1}, \qquad \text{(IX. 95)}$$

$$n^{*\prime}_{AB} = - \frac{(2x_2 - 1)\, n^*\, n^*_{AB}}{(n^*_2\, n^*_{AB} + n^*\, n^*_1)\, x_2}, \qquad \text{(IX. 96)}$$

$$n^{*\prime}_1 = -1 - n^{*\prime}_{AB}, \qquad \text{(IX. 97)}$$

$$n^{*\prime}_2 = 1 - n^{*\prime}_{AB}, \qquad \text{(IX. 98)}$$

$$n^* = - n^{*\prime}_{AB}. \qquad \text{(IX. 99)}$$

Результаты расчетов приведены на рис. 93 (сплошная линия *2*). На этом рисунке видно, что в системе Ga – Sb расчет $S^L_{xx}(0)$ для модели идеального ассоциированного раствора с учетом одного вида ассоциата GaSb приводит к результату, который качественно удовлетворительно согласуется с характером зависимости этой структурной характеристики от концентрации, полученной из данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. Наблюдаемые количественные отличия расчетных величин $S^L_{xx}(0)$ от экспериментальных, можно объяснить заметным влиянием растворителя и совокупности погрешностей, вносимых при оценке $S^L_{xx}(0)$ различными методами.

Величины δ и β_T, необходимые для расчетов структурных факторов $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$, находили с помощью выражений (IX. 83) и (IX. 84), которые в рассматриваемом приближении упрощаются согласно условию $\gamma_i = 1$.

Поскольку зависимость K^L от давления в системе Ga – Sb неизвестна, величину ΔV^o оценивали, используя данные о плотности жидкого антимонида галлия и компонентов галлия и сурьмы [17, 434, 437, 527, 541] по формуле

$$\Delta V^o = (M_1\, d_1^{-1} + M_2\, d_2^{-1} - M_{AB}\, d_{AB}^{-1})/\, 2\, n^*_{AB}, \qquad \text{(IX. 100)}$$

а производную $(\partial\, \Delta V^o/\partial\, p)_{x,\ T}$ – с помощью выражения

$$(\partial\, \Delta V^o/\partial\, p)_{x,\ T} = \left\{ M^{-1}_{AB}\, \beta_{T,\ AB}\, d_{AB} - M_1^{-1}\, \beta_{T,\ 1}\, d_1 - \right.$$
$$\left. - M_2^{-1}\, \beta_{T,\ 2}\, d - 2(\partial\, n^*_{AB}/\partial\, p)_{T,\ x}\, \Delta V^o \right\} (2\, n^*_{AB})^{-1}, \qquad \text{(IX. 101)}$$

где

$$(\partial n^*_{AB}/\partial p)_{x,\,T} = (\Delta V^{\circ}/RT)\,(1/n_1^* + 1/n_2^* + 1/n^*_{AB} - 1/n^*)^{-1}. \qquad \text{(IX. 102)}$$

В уравнениях (IX. 100) – (IX. 102) величины M_{AB}, M_1 и M_2, d_{AB}, d_1 и d_2, $\beta_{T,\,AB}$, $\beta_{T,\,1}$ и $\beta_{T,\,2}$ – молекулярные массы, плотности и изотермические сжимаемости соединения AB, а также первого и второго компонентов соответственно.

На основе уравнений (IX. 58) и (IX. 59) при учете (IX. 83), (IX. 84), (IX. 100) – (IX. 102) были рассчитаны структурные факторы $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ в системе Ga – Sb.

Численные значения величины изотермической сжимаемости получали на основе результатов собственных исследований скорости распространения ультразвука в расплавах Ga – Sb [545].

Результаты всех расчетов приведены на рис. 96. Из этого рисунка следует, что полученная картина типична для систем с конгруэнтно плавящимися частично диссоциирующими соединениями.

Если в растворе, помимо (IX. 87), протекают другие реакции, то необходимо знать соответствующие константы равновесия.

В работах [542, 543] для соединений Mg_2B^{IV} была рассмотрена возможность оценки $S^L_{xx}(0)$ в бинарных системах со сложным соединением, диссоциирующим по многоступенчатой схеме.

В соответствии с детальным обоснованием схемы диссоциации соединений Mg_2B^{IV} на примере станнида магния [379, 452, 544] было принято, что расплавы рассматриваемых систем можно представить как идеальную смесь частиц четырех сортов – мономеров Mg и B^{IV} и ассоциатов Mg_2B^{IV} и MgB^{IV}. Для модели идеального ассоциированного раствора формулу (IX. 80) для расчета структурного фактора в данном случае можно представить в следующем виде:

$$S^L_{xx}(0) = [(n^{*\prime}_1)^2/n_1^* + (n^{*\prime}_2)^2/n_2^* + (n^{*\prime}_3)^2/n_3^* + (n^{*\prime}_4)^2/n_4 - (n^{*\prime})^2/n^*], \qquad \text{(IX. 103)}$$

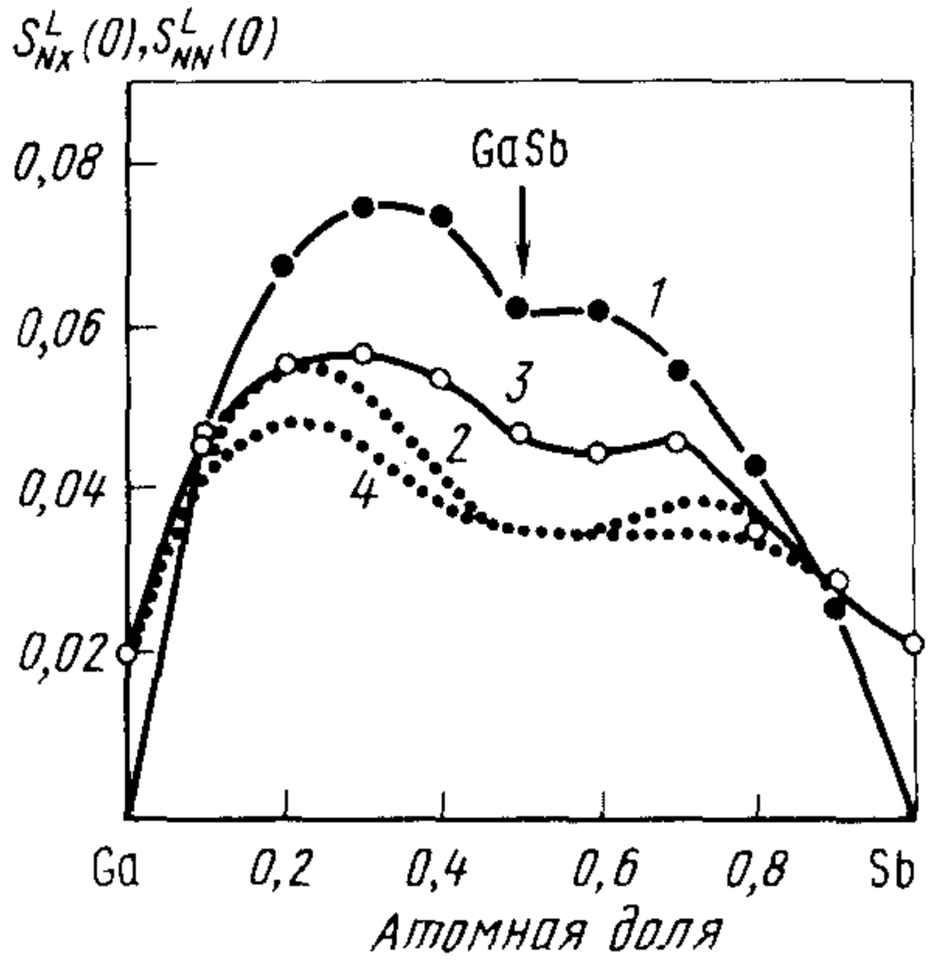


Рис. 96. Зависимости структурных факторов $S^L_{Nx}(0)$ и $S^L_{NN}(0)$ от концентрации в системе GaSb при температуре плавления антимонида галлия (кривые *1*, *2* и *3*, *4* соответственно):
сплошные линии – расчет по данным работы [534]; пунктир – расчет для модели идеального ассоциированного раствора

где n_1^*, n_2^*, n_3^*, n_4^* – соответственно число молей частиц Mg, B^{IV}, Mg_2B^{IV} и MgB^{IV}.

Методика определения числа молей частиц в растворах рассматриваемых систем Mg – B^{IV} из данных о предельных значениях коэффициентов активностей при бесконечном разведении и с использованием радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящихся соединений MgB^{IV} подробно описаны нами в работах [117, 453].

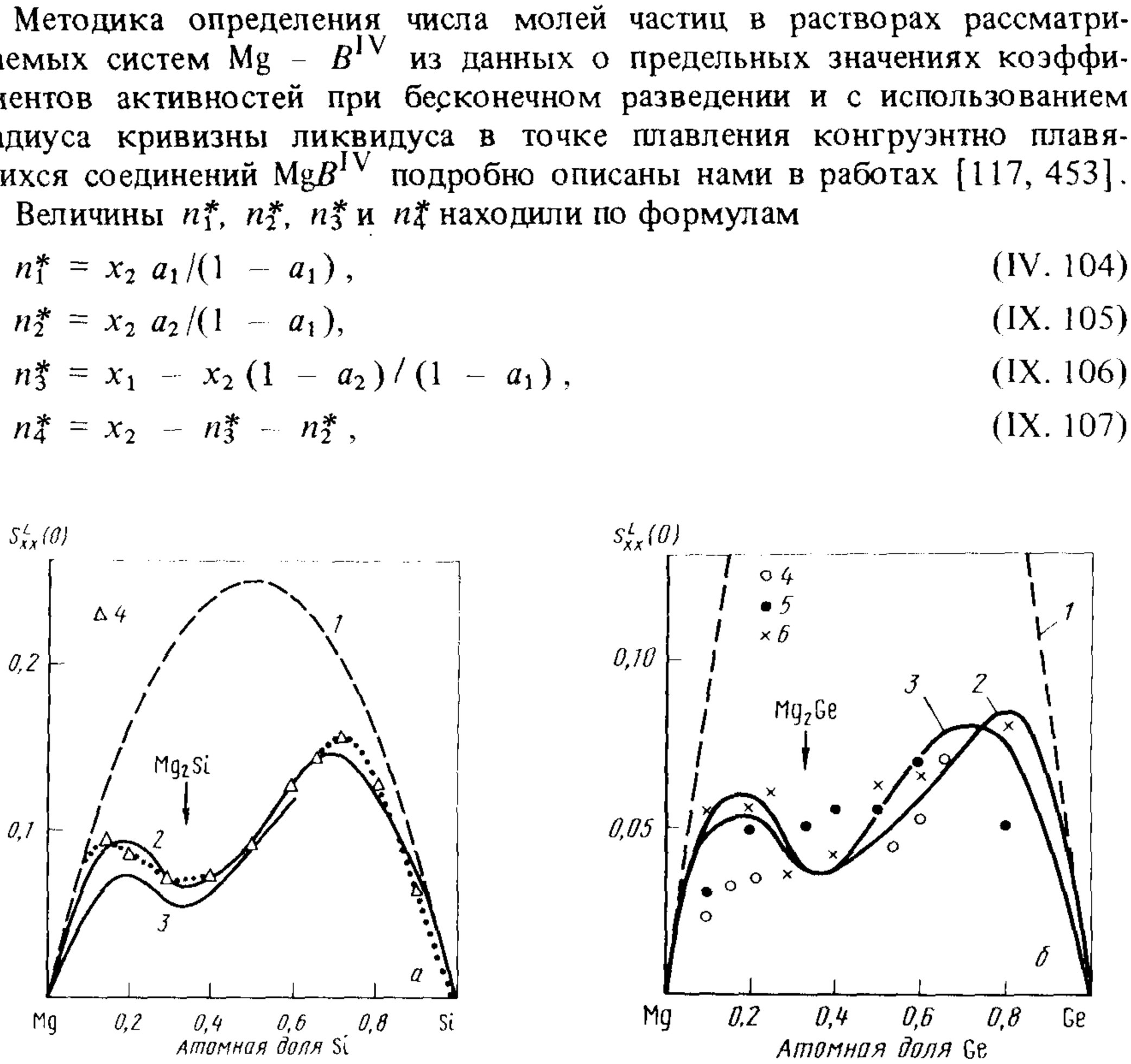
Величины n_1^*, n_2^*, n_3^* и n_4^* находили по формулам

$$n_1^* = x_2\, a_1/(1 - a_1)\,, \qquad \text{(IV. 104)}$$

$$n_2^* = x_2\, a_2/(1 - a_1), \qquad \text{(IX. 105)}$$

$$n_3^* = x_1 - x_2\,(1 - a_2)/(1 - a_1)\,, \qquad \text{(IX. 106)}$$

$$n_4^* = x_2 - n_3^* - n_2^*\,, \qquad \text{(IX. 107)}$$



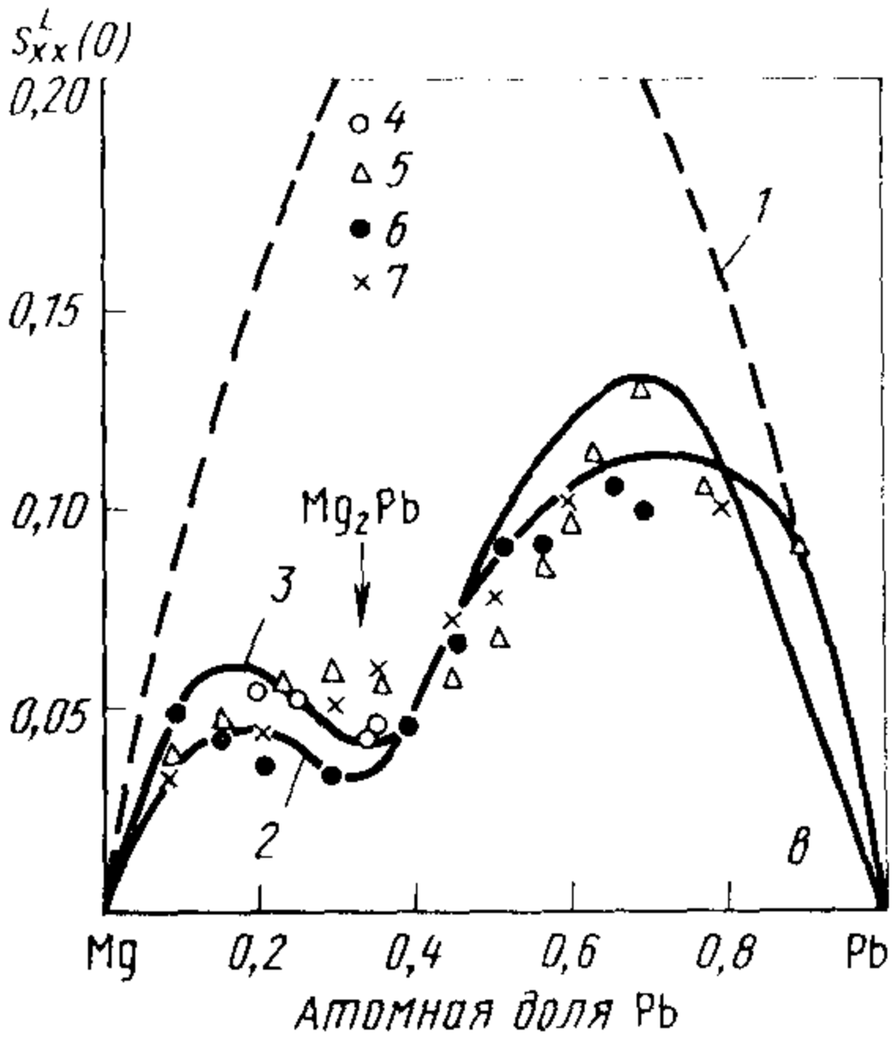


Рис. 97. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системах Mg – B^{IV}:
а – Mg – Si: *1*, *2* – то же, что на рис. 91; *3*, *4* – по модели идеального ассоциированного раствора при $T^o_{m,\,Mg_2Si}$ из значений ρ^L_{max} (*3*) и a^L_{Mg} (*4*) [546]; *б* – Mg – Ge: *1*, *2* – то же, что на рис. 91; *3* – *6* – по модели идеального ассоциированного раствора при $T^o_{m,\,Mg_2Ge}$ на основе ρ^L_{max} (*3*); из значений a^L_{Mg} для разных температур из работ; *4* – авторов, *5* – [547], *6* – [548]; *в* – Mg – Pb: *1*, *2* – то же, что на рис. 91; *3* – *7* – по модели идеального ассоциированного раствора при $T^o_{m,\,Mg_2Pb}$ из значений ρ^L_{max} (*3*) и a^L_{Mg} для разных температур из работ: *4* – авторов, *5* – [550], *6* – [551], *7* – [552]

где a_1 и a_2 – активности компонентов, определяемые из констант образования соответствующих ассоциатов.

Производные $n_1^{*\prime}$, $n_2^{*\prime}$ и $n^{*\prime}$ по концентрации, соотношениям (IX. 74) – (IX. 61), рассчитывали из выражений

$$n_1^{*\prime} = -1 - 2n_3^{*\prime} - n_4^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 108)}$$

$$n_2^{*\prime} = 1 - n_3^{*\prime} - n_4^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 109)}$$

$$n^{*\prime} = -2n_3^{*\prime} - n_4^{*\prime}, \qquad \text{(IX. 110)}$$

где величины $n_3^{*\prime}$ и $n_4^{*\prime}$ легко определяются через числа молей частиц в растворе по формулам, получаемым после дифференцирования уравнений констант равновесия реакции ступенчатой диссоциации соединений Mg_2B^{IV} по мольной доле одного из компонентов.

Результаты расчетов концентрационной зависимости $S^L_{xx}(0)$ в системах $Mg - B^{IV}$ при температурах плавления соответствующих соединений Mg_2B^{IV} представлены на рис. 97 в сопоставлении с данными, полученными на основе анализа кривых $a = f(x)$ разных авторов.

Из этого рисунка следует, что расчеты $S^L_{xx}(0)$ различными методами дают достаточно хорошо согласующие между собой результаты. Кривые $S^L_{xx}(0) = f(x)$ характеризуются двумя максимумами различной высоты и минимумом между ними, располагающимся в области состава соединений Mg_2B^{IV}. Глубина минимума на кривых $S^L_{xx}(0) = f(x)$ в рассматриваемых системах коррелирует с величинами степени диссоциации соединений Mg_2B^{IV}, которые оценены нами ранее.

Значения β_T и δ оценивались по формулам (IX. 83) и (IX. 84) для модели идеального ассоциированного раствора. По формулам (IX. 59) и (IX. 60) рассчитывали концентрационные зависимости структурных факторов $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ для систем $Mg - B^{IV}$ при температурах плавления соответствующих соединений Mg_2B^{IV}. Результаты расчетов, представленные на рис. 98, свидетельствуют о преимущественно взаимодействии между разносортными атомами.

Аналогичные расчеты были сделаны нами для систем A^{IV} – Te (где A^{IV} – Ge, Sn, Pb) [401, 553], в которых общий характер взаимодействия описывается диаграммами состояния с одним конгруэнтно плавящимся соединением A^{IV}Te и максимумами на кривых ликвидуса, несколько отклоняющимися от стехиометрического состава [400, 402].

Предварительный анализ относительно наиболее реального пути разложения соединений GeTe, SnTe и PbTe в жидкой фазе показал, что для теллуридов олова и свинца можно принять схему диссоциации непосредственно на теллур и атом A^{IV}, а для теллурида германия вероятна более сложная схема диссоциации с образованием четырех сортов частиц: Ge, Te, GeTe и $GeTe_2$.

Результаты расчетов представлены на рис. 99. Полученные зависимости $S^L_{xx}(0) = f(x)$ в системах Sn – Te и Pb – Te типичны для растворов с сильным межчастичным взаимодействием типа $A - B$, о чем свидетельствует глубокий минимум $S^L_{xx}(0)$ вблизи состава соединений SnTe и PbTe. В системе Ge – Te этот минимум сдвинут в сторону

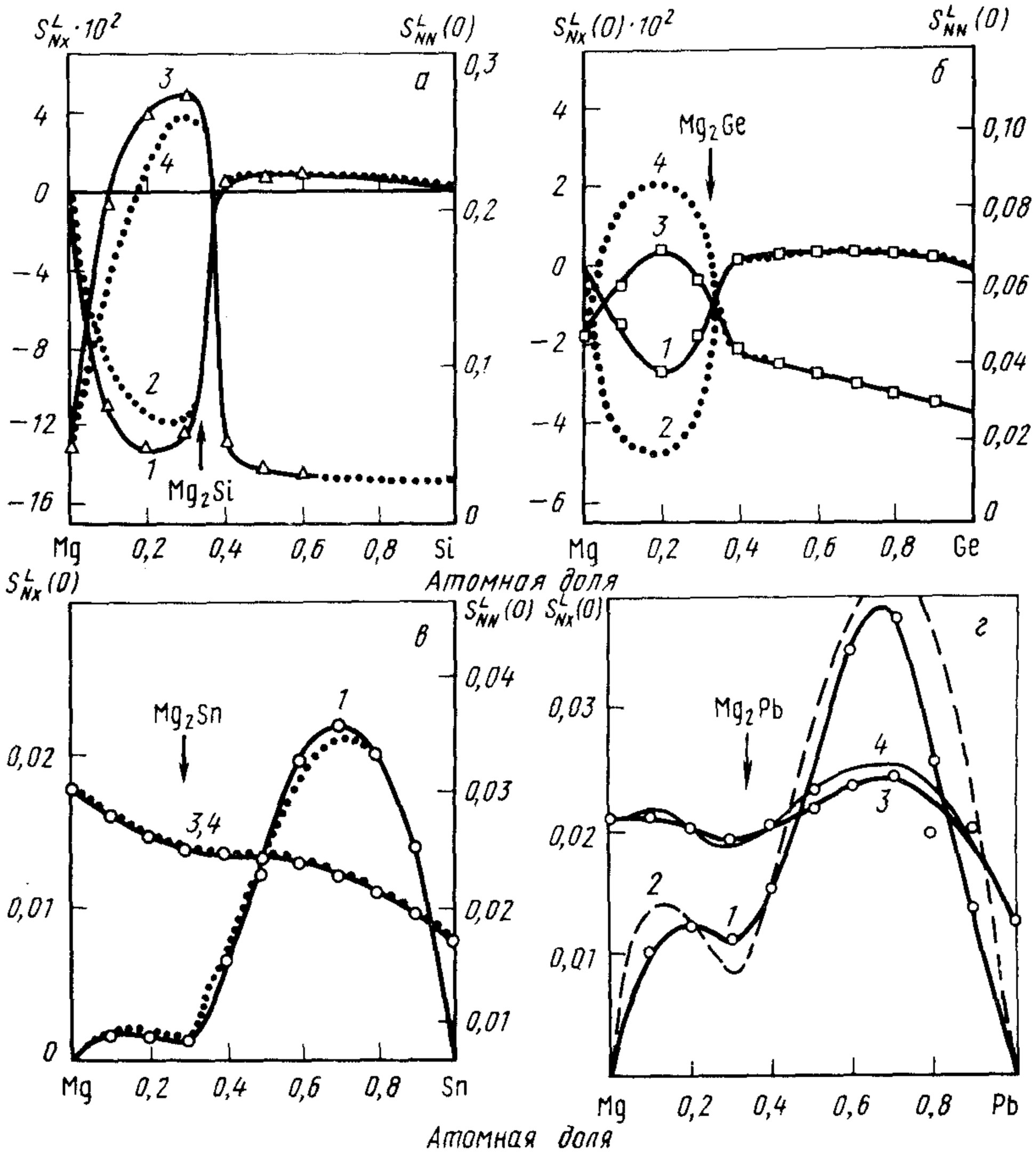


Рис. 98. Концентрационная зависимость структурных факторов $S^L_{Nx}(0)$ и $S^L_{NN}(0)$ при температурах плавления соединений Mg_2B^{IV} (кривые *1*, *2* и *3*, *4* соответственно) в двойных системах Mg – B^{IV}:

а – Mg – Si; *б* – Mg – Ge; *в* – Mg – Sn; *г* – Mg – Pb; сплошные кривые – расчет из усредненных данных по активности магния; пунктирные – расчет по модели идеального ассоциированного раствора

составов, обогащенных теллуром, что мы объясняем присутствием в расплаве, помимо ассоциатов GeTe, ассоциатов состава $GeTe_2$. Расчетные зависимости $S^L_{xx}(0)$ от состава в системах A^{IV} – Te, как следует из рисунка, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Результаты расчетов других флуктуационных структурных факторов $S^L_{NN}(0)$ и $S^L_{Nx}(0)$ в рассматриваемых системах приведены на рис. 100. Видно, что в системах Ge – Te, Sn – Te и Pb – Te результа-

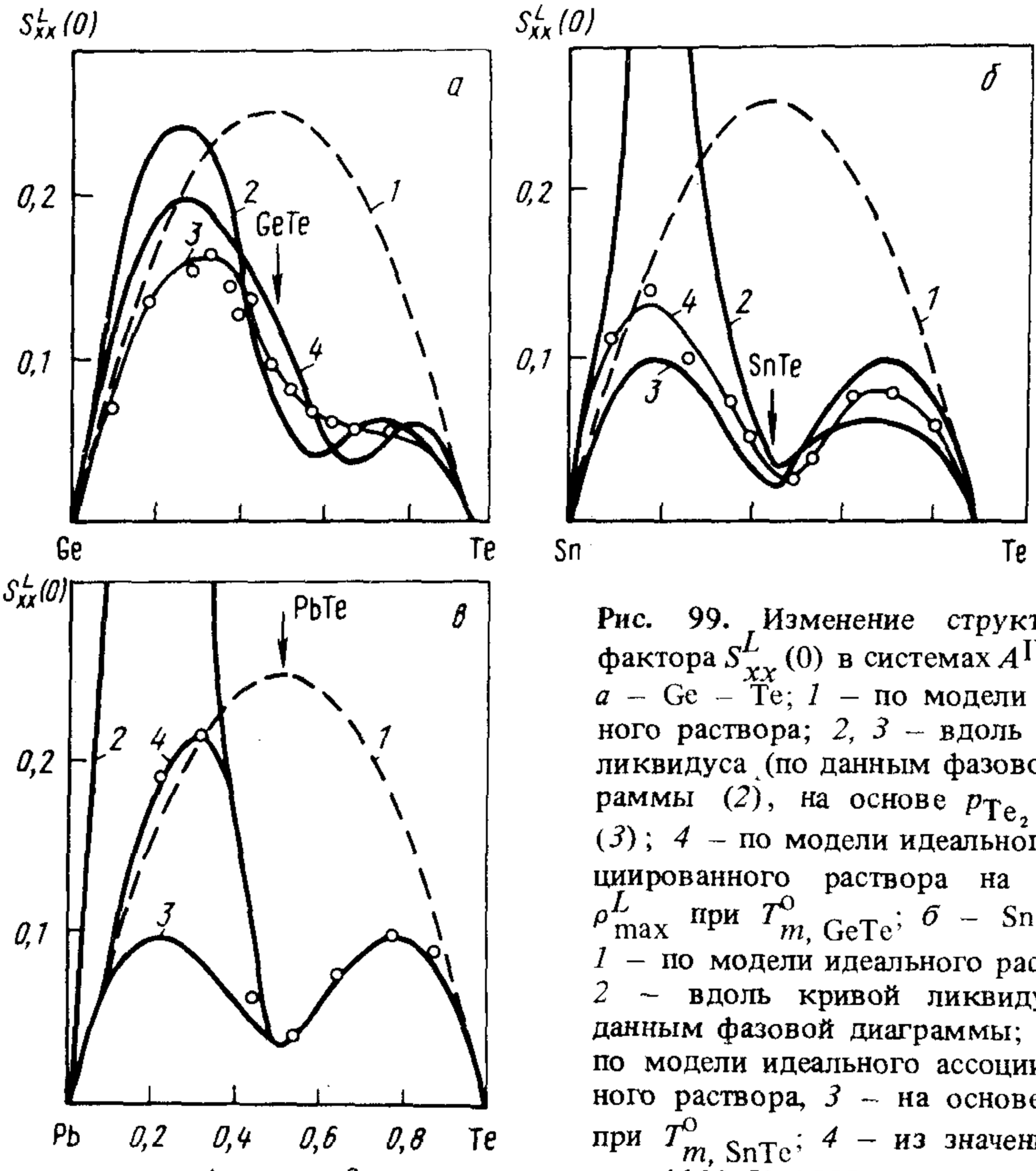


Рис. 99. Изменение структурного фактора $S^L_{xx}(0)$ в системах A^{IV} – Te: *а* – Ge – Te; *1* – по модели идеального раствора; *2, 3* – вдоль кривой ликвидуса (по данным фазовой диаграммы (*2*), на основе p_{Te_2} [554] (*3*); *4* – по модели идеального ассоциированного раствора на основе ρ^L_{max} при $T^o_{m,\,GeTe}$; *б* – Sn – Te: *1* – по модели идеального раствора; *2* – вдоль кривой ликвидуса по данным фазовой диаграммы; *3, 4* – по модели идеального ассоциированного раствора, *3* – на основе ρ^L_{max} при $T^o_{m,\,SnTe}$; *4* – из значений a^L_{Sn} при 1100 К [555]; *в* – Pb – Te: *1* – по модели идеального раствора; *2* – вдоль кривой ликвидуса по данным фазовой диаграммы; *3, 4* – по модели идеального ассоциированного раствора, *3* – из значений ρ^L_{max} при $T^o_{m,\,PbTe}$; *4* – из значений a^L_{Pb} при 1200 К [556]

ты расчета находятся в хорошем согласии с данными В.П. Зломанова [554], Й. Накамуры [655] и Р. Бребрика [557] соответственно.

Наблюдаемая общая картина изменения флуктуационных структурных факторов в зависимости от состава свидетельствует о взаимодействии в жидкой фазе, сопровождающемся образованием соответствующих ассоциатов.

В тех случаях, когда модель идеального ассоциированного раствора не описывает его свойства в широком диапазоне концентраций, можно использовать подгоночные параметры для оценки коэффициентов активности различных молекулярных форм данного раствора (регулярная модель, приближение Флори и т.п. [538, 558].

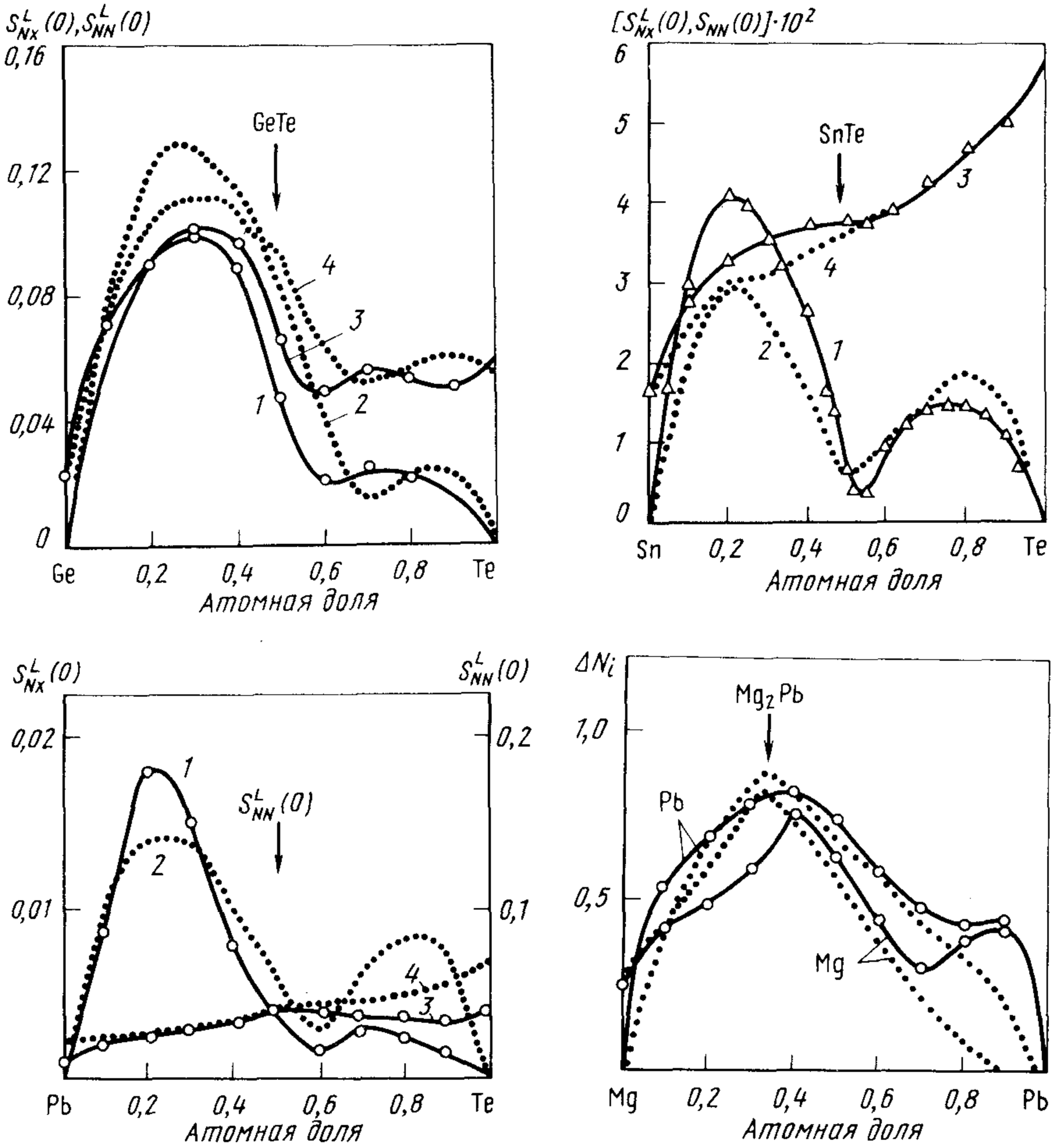


Рис. 100. Концентрационная зависимость структурных факторов $S^L_{Nx}(0)$ и $S^L_{NN}(0)$ при температурах плавления соединений в системах A^{IV} – Te:
сплошные линии – расчет на основе экспериментальных данных; пунктир – то же соответственно для модели идеального ассоциированного раствора; *1* – *4* – то же, что на рис. 98

4. Общие соотношения, характеризующие взаимосвязь парциальных структурных факторов Фабера – Займана с другими характеристиками структуры раствора

Особенности структуры двойных жидких растворов, согласно Фаберу и Займану [482, 559], можно полностью охарактеризовать набором трех парциальных структурных факторов, связанных с функцией радиального распределения соотношением

$$a_{ij}(Q) = (N/V)\int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1]\exp(iQr)\,\mathrm{d}^3 r, \qquad \text{(IX. 111)}$$

где $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$ – парная функция распределения.

Полезную дополнительную информацию о структуре можно получить, анализируя зависимость фактора, который определяется выражением (см. например работы [483, 560])

$$\Delta N_j = (x_j N/V)\int_0^\infty [g_{ij}(r) - g_{ij}(r)]\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r, \qquad \text{(IX. 112)}$$

от параметров состояния раствора.

Поскольку функции $g_{ij}(r)$ и $g_{jj}(r)$ быстро достигают единицы в пределах расстояний, составляющих несколько атомных диаметров [562], величину ΔN_j можно трактовать как меру ближнего порядка, характеризующую преимущественную локализацию атомов в растворе, либо как флуктуацию координационного числа по сорту атомов.

Для полностью неупорядоченных растворов $\Delta N_j = 0$. В системах с тенденцией к упорядочению типа химического соединения $\Delta N_j > 0$, и наоборот, стремление системы к упорядочению типа расслаивания будет характеризоваться значением $\Delta N_j < 0$.

Экспериментальное определение указанных характеристик структуры для высокотемпературых расплавов в значительной степени осложняется трудностями, связанными с постановкой дифференциальных исследований, а также ошибками, вносимыми из-за неточности экстраполяционного определения их в длинноволновом пределе [561].

В этой связи представляет интерес оценка парциальных структурных факторов при $Q = 0$ с помощью соотношений вида [504, 538]

$$a_{11}(0) = S_{NN}(0) + 2S_{Nx}(0)/x_1 + S_{xx}(0)/x_1^2 - x_2/x_1, \qquad \text{(IX. 113)}$$

$$a_{22}(0) = S_{NN}(0) - 2S_{Nx}(0)/x_2 + S_{xx}(0)/x_2^2 - x_1/x_2, \qquad \text{(IX. 114)}$$

$$a_{12}(0) = S_{NN}(0) + (x_1^{-1} - x_2^{-1})S_{Nx}(0) - S_{xx}(0)/x_1x_2 + 1, \qquad \text{(IX. 115)}$$

связывающих $a_{ij}(0)$ с флуктуационными структурными факторами Бхатии и Торнтона.

Подставив в выражения (IX. 113) и (IX. 115) соотношения (IX. 57) – (IX. 59), получим следующие уравнения

$$a_{11}(0) = NkT[\beta_T d M^{-1} + (\delta - 1/x_1)^2 (\partial^2 G/\partial x^2)^{-1}_{p,T}] - x_2 x^{-1}, \qquad \text{(IX. 116)}$$

$$a_{22}(0) = NkT[\beta_T d M^{-1} + (\delta + 1/x_2)^2 (\partial^2 G/\partial x^2)^{-1}_{p,T}] - x_1 x_2^{-1}, \qquad \text{(IX. 117)}$$

$$a_{12}(0) = NkT[\beta_T d M^{-1} - (x_1^{-1} - \delta)(x_2^{-1} + \delta)(\partial^2 G/\partial x^2)^{-1}_{p,T}] + 1, \qquad \text{(IX. 118)}$$

позволяющие рассчитывать $a_{11}(0)$, $a_{22}(0)$ и $a_{12}(0)$ через термодинамические свойства растворов. Здесь M – молекулярная масса раствора данного состава.

Из выражений (IX. 116) – (IX. 118) следует, что для модели идеального раствора, образованного компонентами с одинаковыми мольными объемами, будет справедливо равенство:

$$a_{11}(0) = a_{22}(0) = a_{12}(0) = N k T \beta_T d M^{-1} \equiv \theta , \qquad \text{(IX. 119)}$$

поскольку в этом случае $(\partial^2 G/\partial x^2)_{p, T} = RT/x_1 x_2$, а величина $\delta = 0$.

Для таких растворов равенство вида (IX. 119) обычно распространяют и на область других значений Q [538]. В рассматриваемом случае величина θ, а следовательно $a_{ij}(0)$, как правило, не превышает по абсолютному значению 0,03 – 0,05 при температуре плавления сплава [538].

Для систем с тенденцией к образованию относительно устойчивых комплексов в жидкой фазе авторы работ [537, 538] теоретически проанализировали концентрационную зависимость $a_{ij}(0)$. Предполагая образование молекулярных индивидов одного типа $A_m B_n$ и используя модель идеального ассоциированного раствора, они обнаружили, что когда тенденция к образованию химических комплексов велика, кривые $a_{ij}(0) = f(x)$ имеют форму, которая изменяется в зависимости от стехиометрических коэффициентов m и n в ассоциате.

Ранее, анализируя зависимость $S^L_{xx}(0) = f(x)$ в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями, мы показали, что при сильно выраженном взаимодействии между компонентами $S^L_{xx}(0)$ оказывается близкой к нулю при концентрации $x = n/(m + n)$, соответствующей соединению. Это вполне закономерно, так как в процессе, когда присутствуют только комплексы, флуктуация числа атомов A в любом малом (но макроскопическом) объеме обязательно должна сопровождаться соответствующим изменением числа атомов B, таким, чтобы концентрация x_1 оставалась неизменной [538].

При условии $S^L_{xx}(0) = 0$, структурный фактор $S^L_{Nx}(0)$ также будет равен нулю. В этом предельном случае на основании формул (IX. 116) – (IX. 118) будем иметь

$$a_{11}(0) = N k T \beta_T d M^{-1} - x_2 x^{-1}, \qquad \text{(IX. 120)}$$

$$a_{22}(0) = N k T \beta_T d M^{-1} - x_1 x_2^{-1}, \qquad \text{(IX. 121)}$$

$$a_{12}(0) = N k T \beta_T d M^{-1} + 1, \qquad \text{(IX. 122)}$$

$$a_{11}(0) - a_{12}(0) = -x^{-1}, \quad a_{22}(0) - a_{12}(0) = -x_2^{-1}, \qquad \text{(IX. 123)}$$

$$a_{11}(0) - a_{22}(0) = x_2^{-1} - x_1^{-1}. \qquad \text{(IX. 124)}$$

Если в жидком растворе возможно образование более двух типов комплексов, то на кривой зависимости $S^L_{xx}(0) = f(x)$, согласно работе [537], можно наблюдать очень мало выраженный протяженный минимум.

Представление о природе связующих сил между атомами (ионной, ковалентной), как справедливо отмечено в работе [538], никоим образом не вытекает из того факта, что $S^L_{xx}(0) \approx S^L_{Nx}(0) \approx 0$ или что приблизительно выполняются уравнения (IX. 120) – (IX. 124), поскольку даже в системах с металлической связью величина $S^L_{xx}(0)$, а следовательно, и структурный фактор $S^L_{Nx}(0)$ могут быть равны нулю. В отличие от систем с тенденцией к образованию комплексов в последнем случае составу, при котором $S^L_{xx}(0) \approx 0$ отвечает острый минимум (а не максимум) удельного сопротивления [538].

Величина фактора ΔN_j, характеризующего *ближний порядок в растворе*, согласно работам [483, 562], определяется в терминах $a_{ij}(0)$ с помощью следующих соотношений

$$\Delta N_1 = x_1 [a_{12}(0) - a_{11}(0)], \qquad \text{(IX. 125)}$$

$$\Delta N_2 = x_2 [a_{12}(0) - a_{22}(0)]. \qquad \text{(IX. 126)}$$

На основании этих соотношений с учетом выражения (IX. 123) можно заключить, что в сильно упорядоченных системах с тенденцией к образованию в жидкой фазе комплексов одного вида типа $A_m B_n$ в точке, отвечающей *составу* $x = n/(m+n)$, в предельном *случае недиссоциирующего химического индивида* $A_m B_n$ величина ΔN_j должна достигать значения, равного единице.

Остановимся кратко на анализе концентрационной зависимости парциальных структурных факторов Фабера – Займана и величин ΔN_j в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями различного типа.

Результаты расчетов флуктуационных структурных факторов $S^L_{xx}(0)$, $S^L_{Nx}(0)$ и $S^L_{NN}(0)$, в системах A^{III} – Sb, Mg – B^{IV} и A^{IV} – Te, представленные в предыдущем разделе, были использованы для оценки парциальных структурных факторов $a_{11}(0)$, $a_{22}(0)$ и $a_{12}(0)$ Фабера – Займана. Полученные с помощью уравнений (IX. 113) – (IX. 115) значения этих факторов в указанных системах приведены на рис. 101 – 104 в виде кривых $a_{ij}(0) = f(x)$, отвечающих температурам плавления соответствующих соединений $A^{III}Sb$, Mg_2B^{IV}, $A^{IV}Te$, $A^V_2Te_3$. При этом предельные значения $a^o_{11}(0)$, $a^o_{22}(0)$ и $a^o_{12}(0)$ при $x_i \to 0$ согласно [504, 538] оценивали из выражений вида:

$$a^o_{11}(0) = N k T \beta_{T,2} d_2 M_2^{-1} - 2^{-1}[4\delta - (\partial^2 S/\partial x_1^2)]_{x_2 = 1} + 1,$$

$$a^o_{12}(0) = N k T \beta_{T,2} d_2 M_2^{-1} - \delta;$$

$$a^o_{22}(0) = N k T \beta_{T,1} d_1 M_1^{-1} + 2^{-1}[4\delta + (\partial^2 S/\partial x_2^2)]_{x_2 = 0} + 1,$$

$$a^o_{12}(0) = N k T \beta_{T,1} d_1 M_1^{-1} + \delta. \qquad \text{(IX. 127)}$$

Здесь d_i, M_i – плотность и молекулярная масса i-того компонента, величина δ, как и ранее, определяется соотношением (IX. 52),

$$S^L_{xx}(0) = x_1\,x_2 + [a_{11}(0) + a_{22}(0) - 2\,a_{12}(0)]\,(x_1^2\,x_2^2)^L. \qquad \text{(IX. 128)}$$

Значение производной $(\partial^2 S_{xx}(0)/\partial\, x_i^2)$ рассчитывали по методике, предложенной в работе [563], используя экспериментальную зависимость $\Delta S^L_{xx}(0) = f(x_1^2\,x_2^2)$ на участках, прилегающих к чистым компонентам,

$$\Delta S^L_{xx}(0) = S^L_{xx}(0) - x_1\,x_2 = A\,x_1^2\,x_2^2\,, \qquad \text{(IX. 129)}$$

где

$$A = a_{11}(0) + a_{22}(0) - a_{12}(0)\,. \qquad \text{(IX. 130)}$$

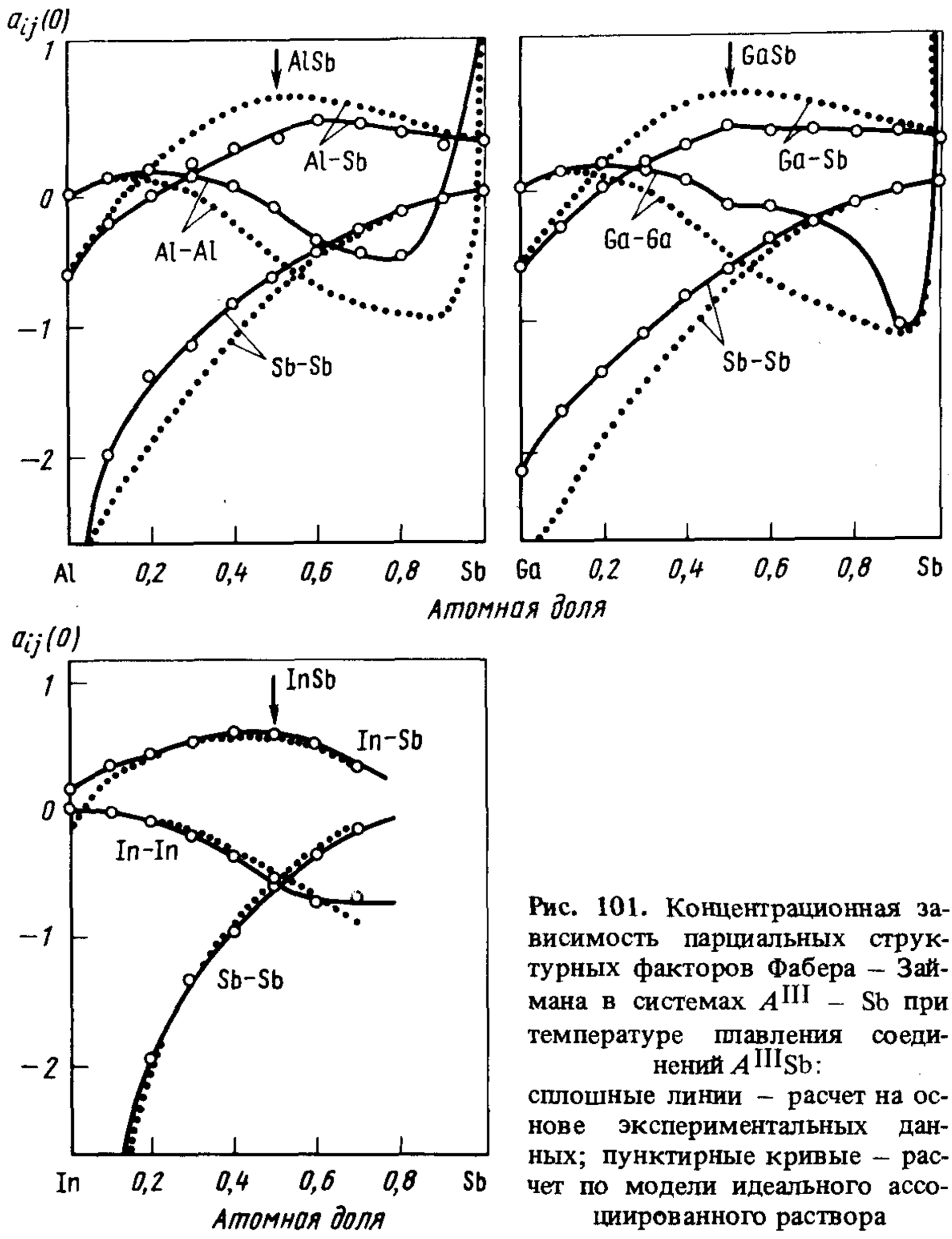


Рис. 101. Концентрационная зависимость парциальных структурных факторов Фабера – Займана в системах A^{III} – Sb при температуре плавления соединений A^{III}Sb:
сплошные линии – расчет на основе экспериментальных данных; пунктирные кривые – расчет по модели идеального ассоциированного раствора

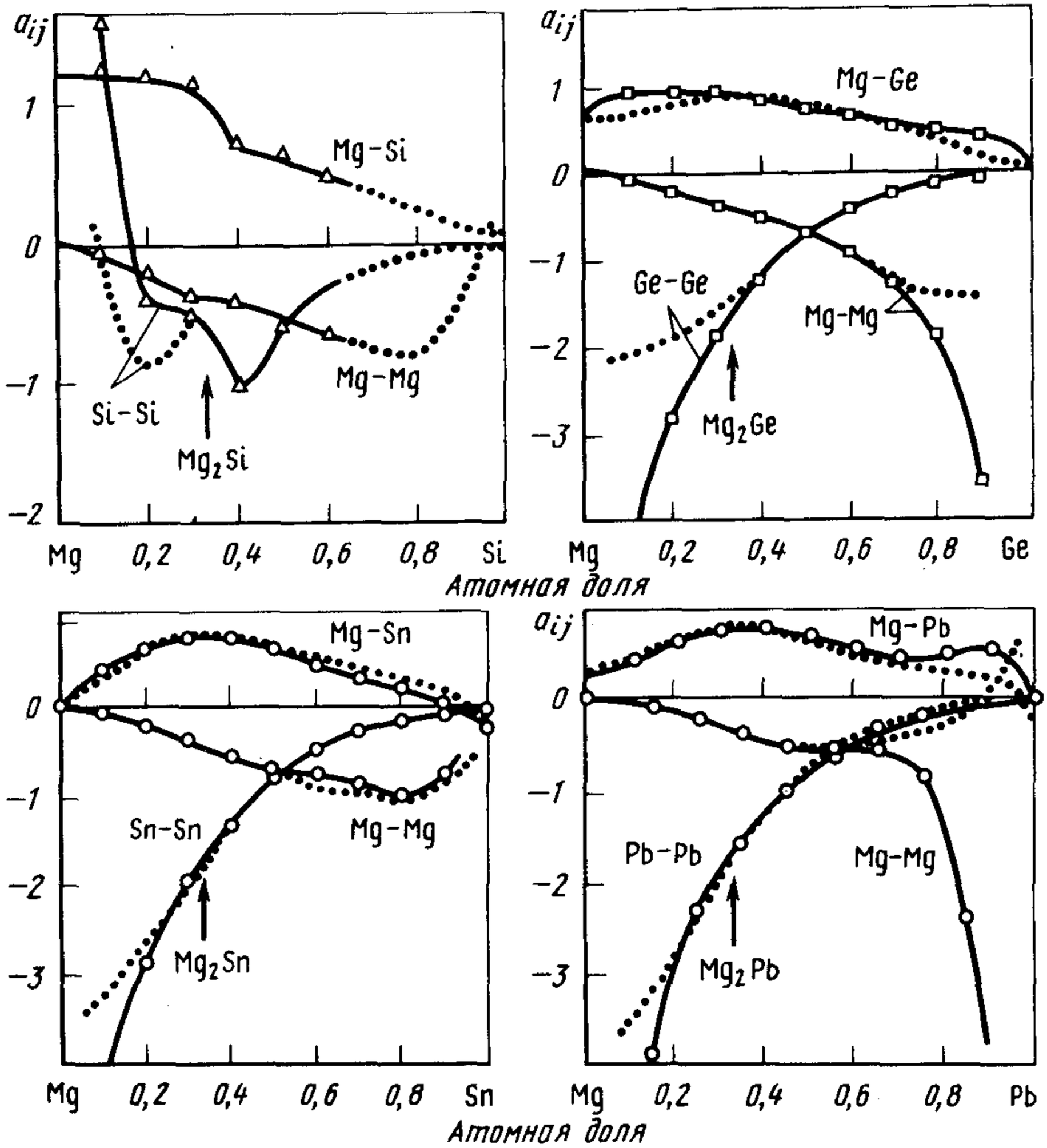


Рис. 102. Концентрационная зависимость парциальных структурных факторов Фабера – Займана в системах Mg – B^{IV} при температуре плавления соединений Mg_2B^{IV}: кривые – то же, что на рис. 101

На основе (IX. 129), если зависимость $\Delta S^L_{xx}(0) = f(x_1^2\, x_2^2)$ прямолинейна, находим

$$[\partial^2 S_{xx}(0)/\partial x_i^2]^L_{x_i=0} = -2 + 2A. \qquad \text{(IX. 131)}$$

Подставив это выражение в уравнения (IX. 124) и (IX. 126), будем иметь:

$$a^0_{11}(0) = N k T \beta_{T,2} d_2 M_2^{-1} - (2\delta - A)_{x_2=1}, \qquad \text{(IX. 132)}$$

$$a^0_{22}(0) = N k T \beta_{T,1} d_1 M_1^{-1} + (2\delta + A)_{x_2=0}. \qquad \text{(IX. 133)}$$

Определив угловой коэффициент A, с помощью соотношений (IX. 132), (IX. 133) и (IX. 125), (IX. 127) оценивали предельные значения $a^0_{11}(0)$, $a^0_{22}(0)$ и $a^0_{12}(0)$ при соответствующих $x_i = 0$.

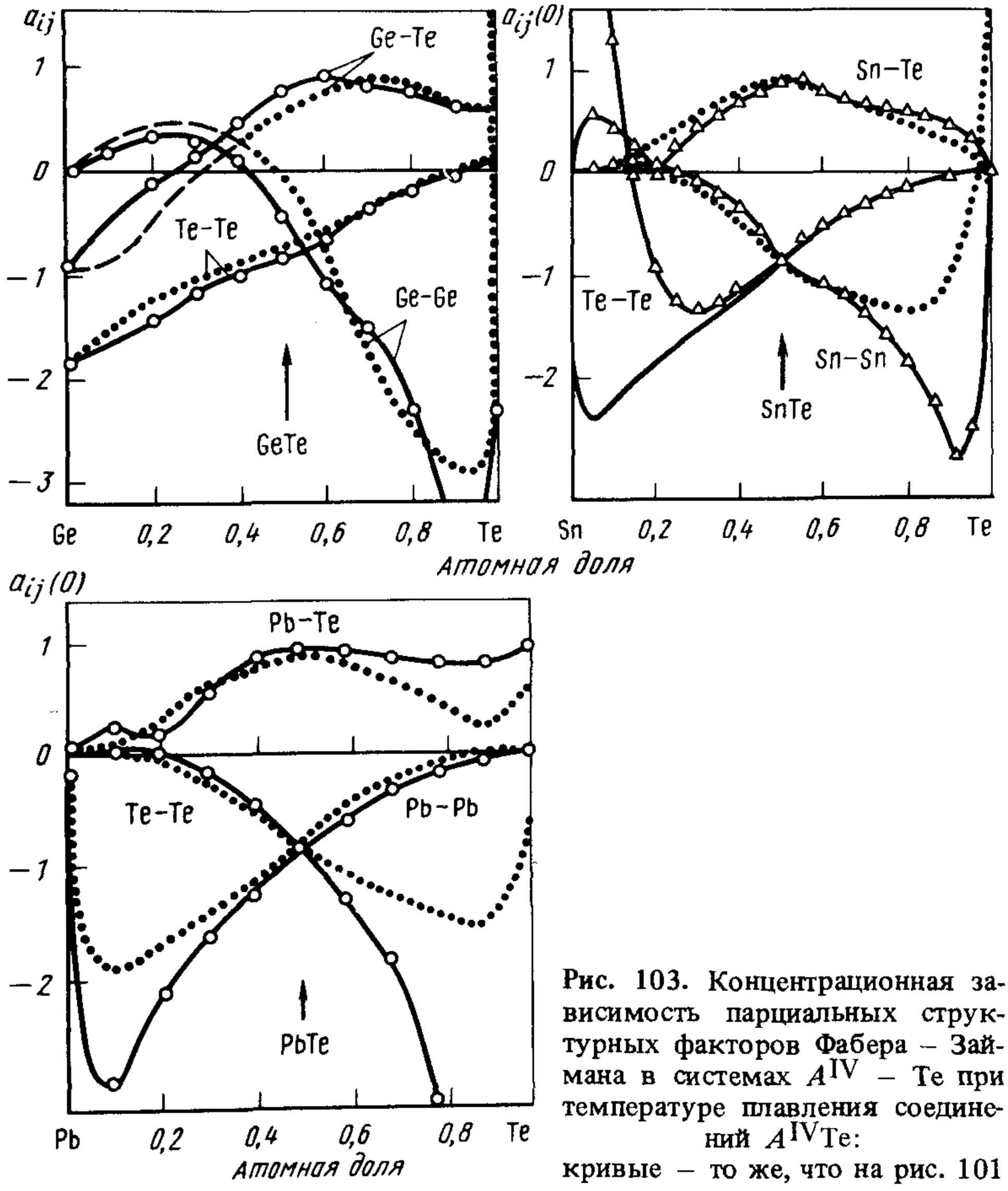


Рис. 103. Концентрационная зависимость парциальных структурных факторов Фабера – Займана в системах A^{IV} – Te при температуре плавления соединений A^{IV}Te:
кривые – то же, что на рис. 101

На графиках, приведенных на рис. 101 – 104, отчетливо виден выраженный в разной степени максимум на структурном факторе, характеризующем парные взаимодействия между разносортными атомами, причем положение и характер этого максимума четко коррелируют с составом соответствующих конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз и расчетами их степени диссоциации в жидкой фазе при температуре плавления.

Приведенные на рис. 101 – 104 значения структурных факторов $a_{11}(0)$, $a_{22}(0)$ и $a_{12}(0)$ представляют собой ценную информацию о структуре жидких растворов и могут быть использованы для более строгой расшифровки дифракционных картин, получаемых при исследованиях рассеяния нейтронов, электронов либо рентгеновских лучей.

Кроме того, полученные результаты позволили рассчитать величину факторов ΔN_1 и ΔN_2, определяющих флуктуацию координацион-

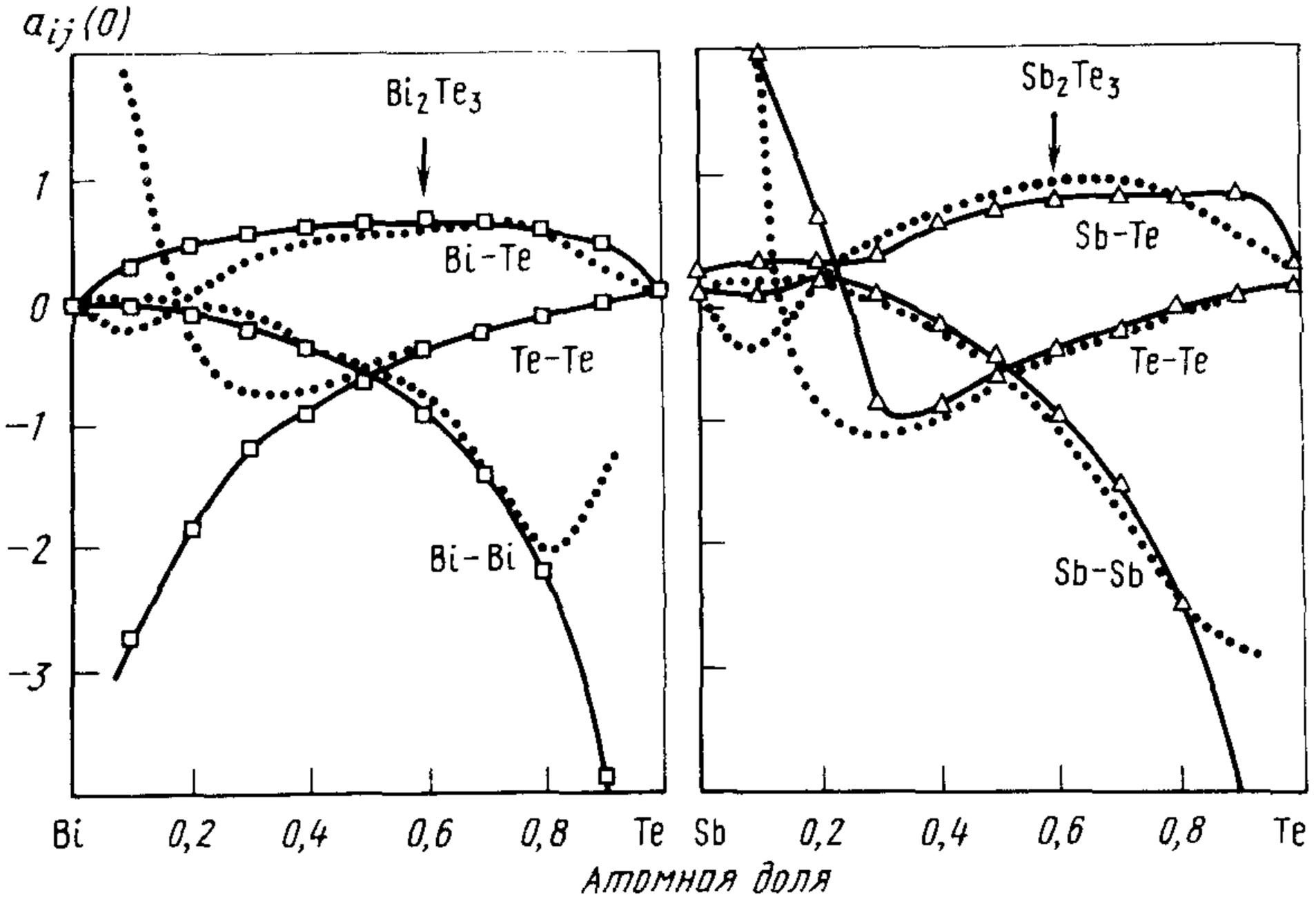


Рис. 104. Концентрационная зависимость парциальных структурных факторов Фабера – Займана в системах A^{V} – Te при температуре плавления сесквителлуридов $A_2^{V}Te_3$:
кривые – то же, что на рис. 101

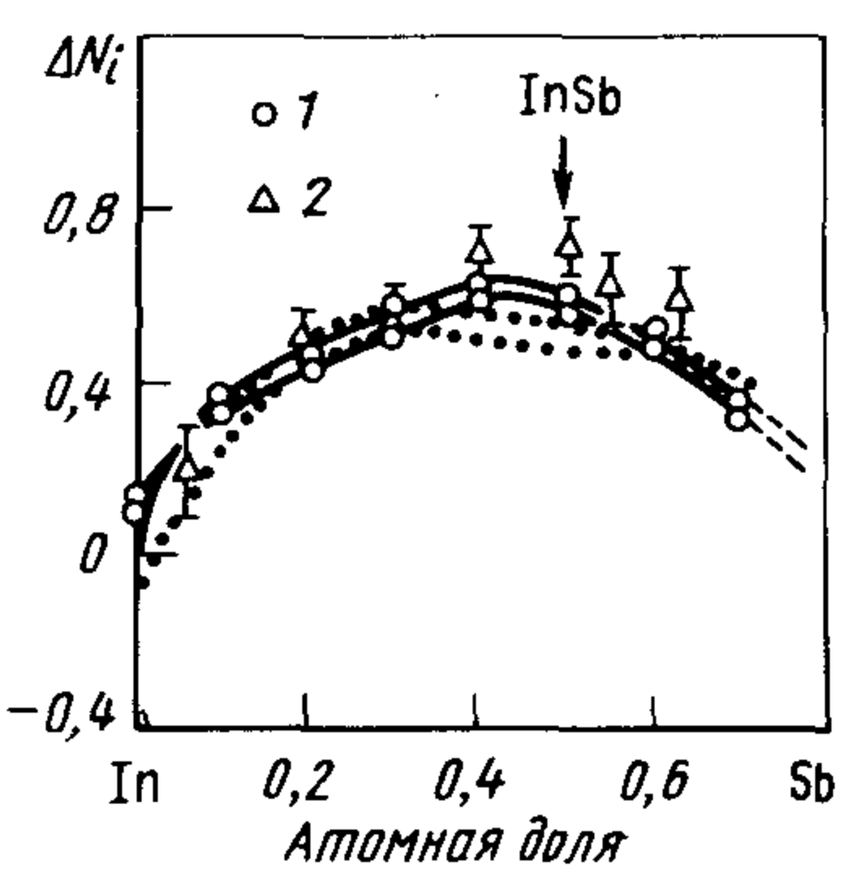
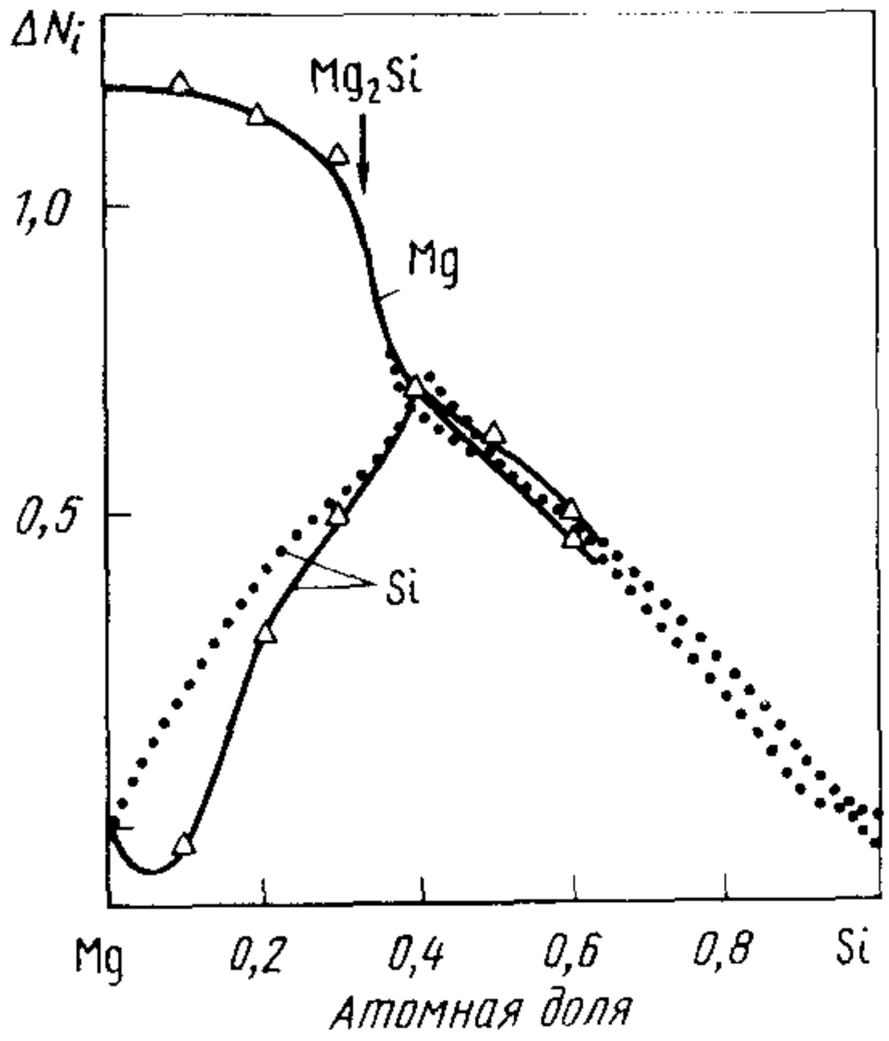
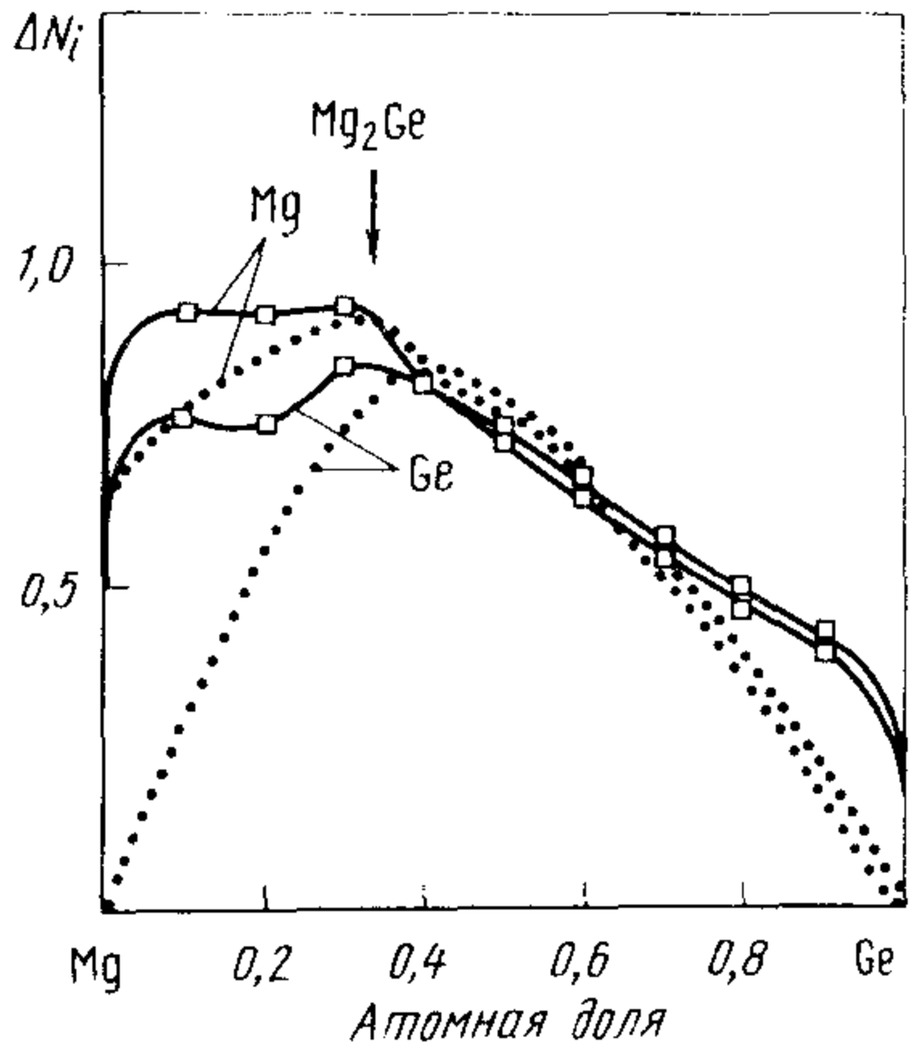


Рис. 105. Зависимость величины фактора ΔN_j от концентрации раствора при температуре плавления соединений $A^{III}Sb$:
кривые – то же, что на рис. 101; в системе InSb точки *1* – экспериментальные данные по активности индия; *2* – расчет на основе данных по электропереносу [564])





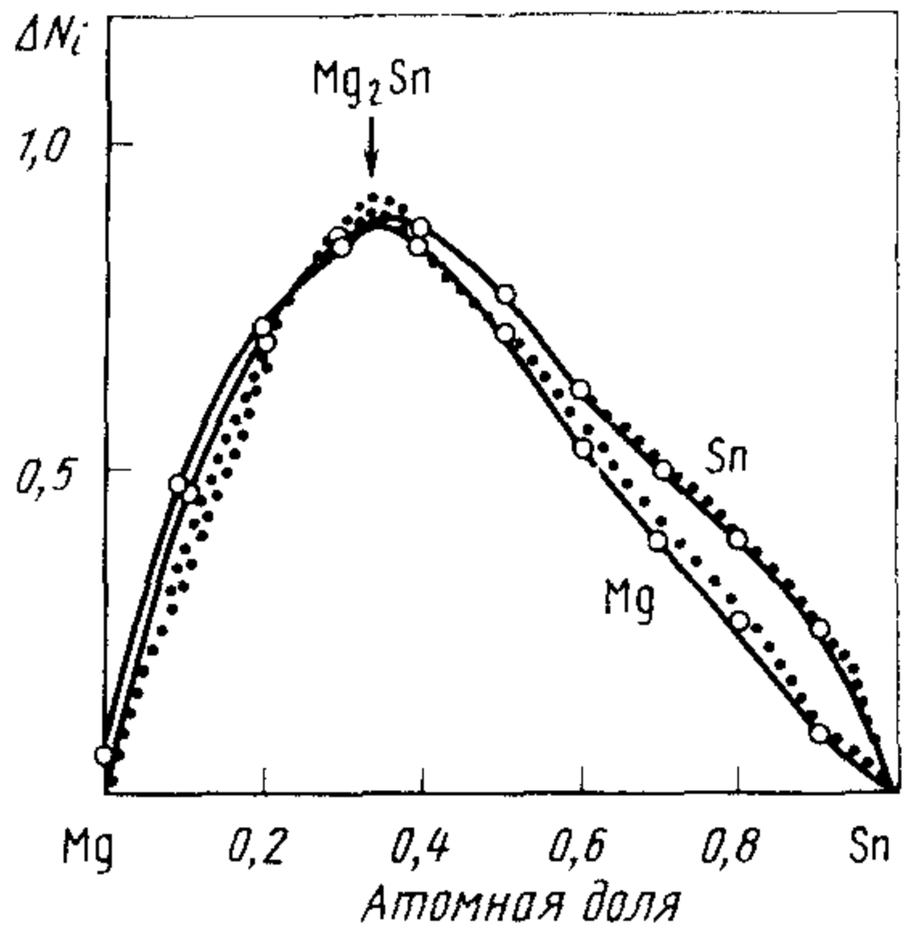
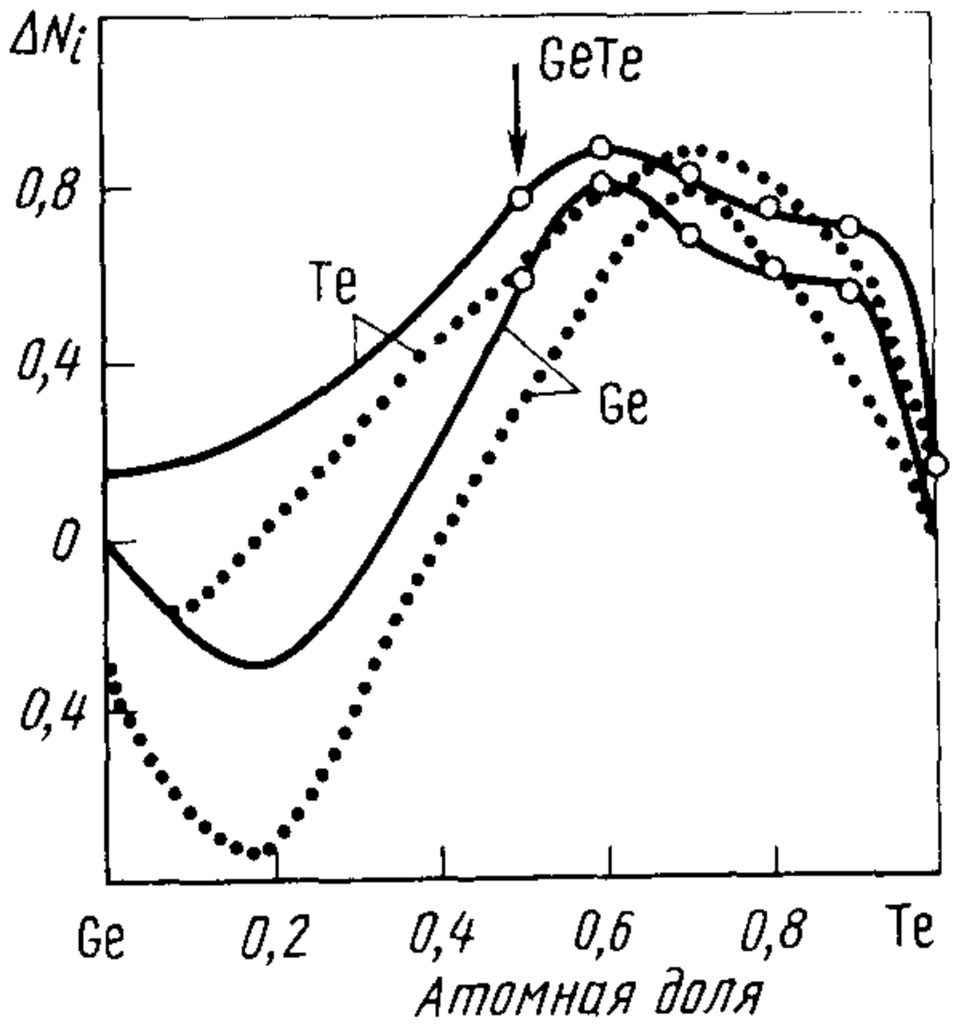
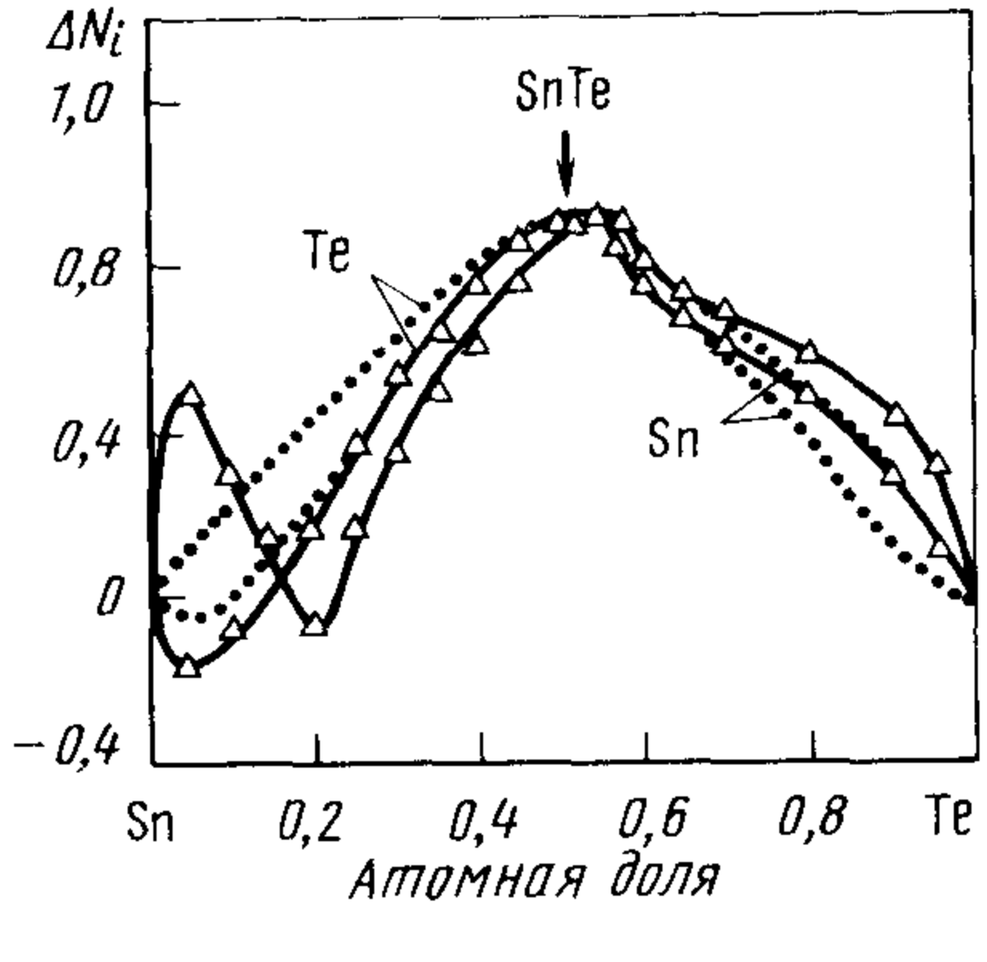


Рис. 106. Зависимость величины фактора ΔN_j от состава раствора при температуре плавления соединения Mg_2B^{IV} в системах Mg – B^{IV}

ного числа по сорту атомов. Эта характеристика структуры бинарного раствора, по мнению авторов работ [560, 562], является одной из наиболее ценных и информативных. Результаты соответствующих расчетов показаны на рис. 105 – 108.

Как видим, зависимости $\Delta N_i = f(x)$ в рассматриваемых системах с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами характеризуются максимумами различного характера, располагающимися в окрестности соответствующих соединений. Наблюдаемая картина изменения величин ΔN_i в зависимости от концентрации раствора указывает на преимущественную группировку атомов противоположного сорта у составов, отвечающих стехиометрическому соотношению компонентов в соединениях $A^{III}Sb$, Mg_2B^{IV}, $A^{IV}Te$ и $A_2^{V}Te_3$. Полученный результат хорошо согласуется с представлениями о существовании в растворах рассматриваемых систем ассоциатов, образованных разноименными атомами, наличие которых ранее [17] чисто феноменологически предполагалось на основе данных физико-химического анализа соответствующих двойных жидких систем.





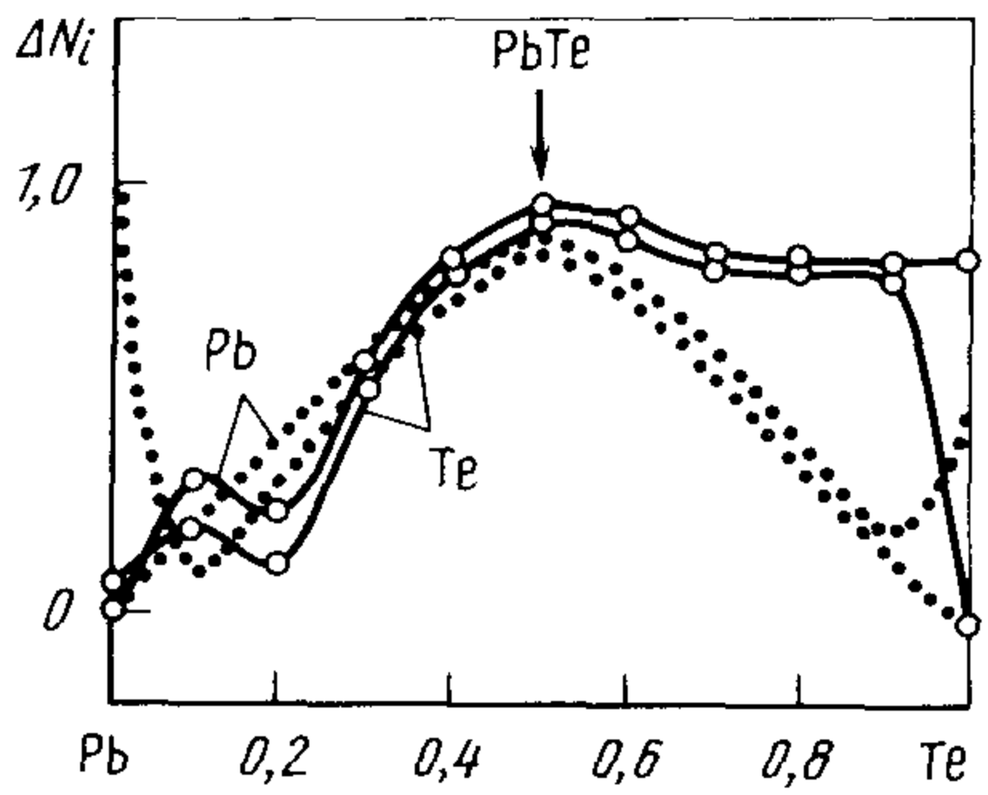
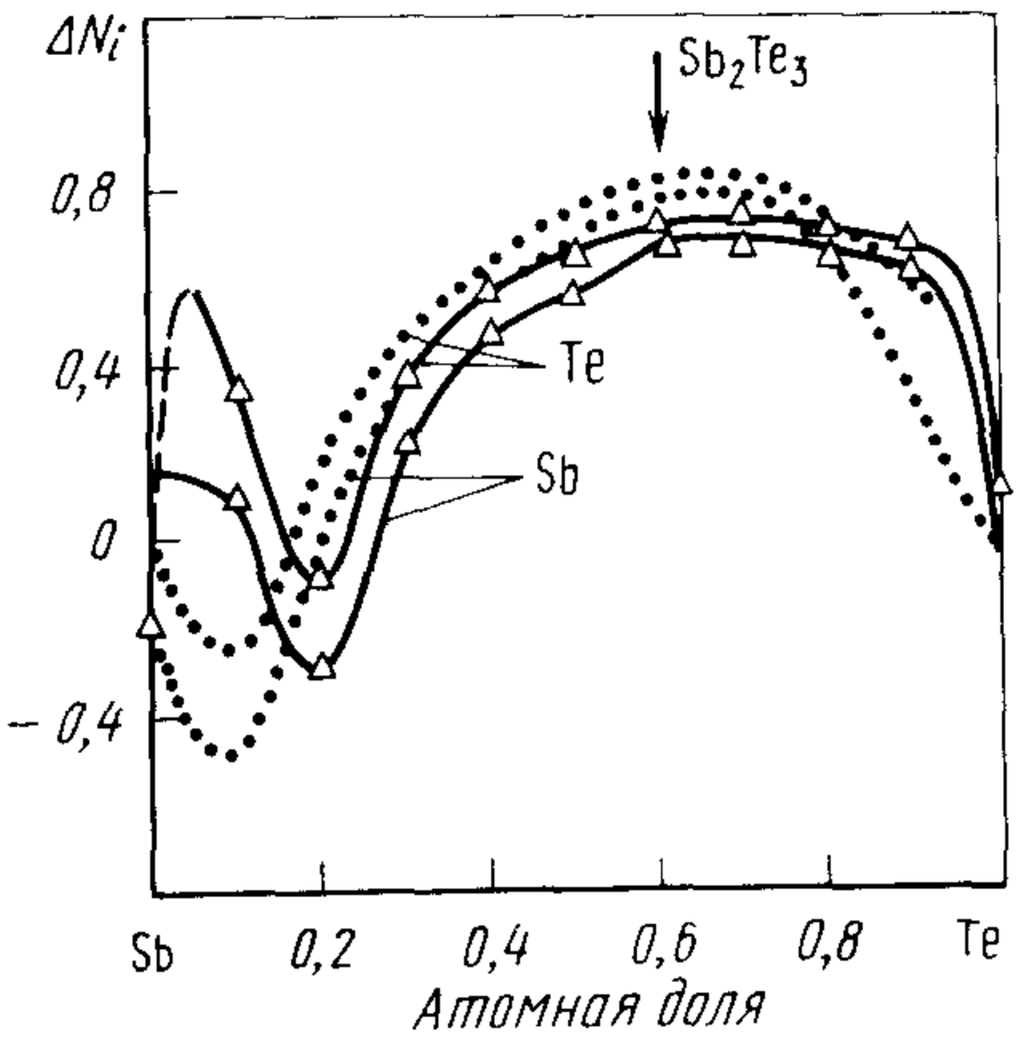


Рис. 107. Зависимость величины фактора ΔN_j от состава раствора при температуре плавления соединений $A^{IV}Te$ в системах A^{IV} – Te



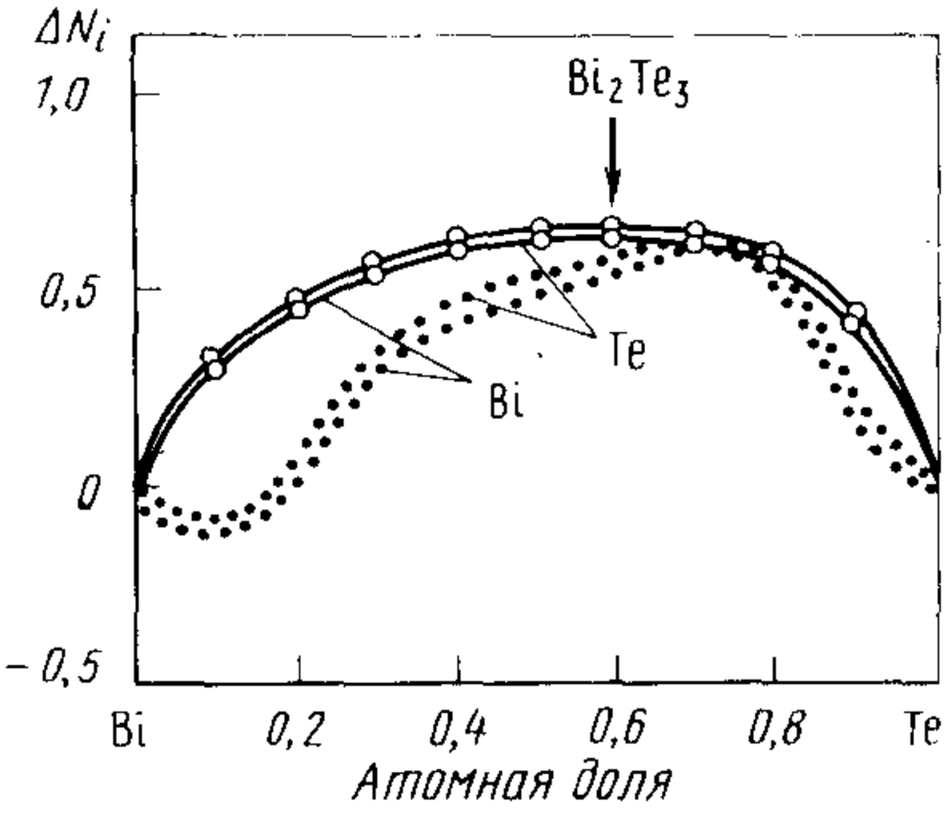


Рис. 108. Концентрационная зависимость величины фактора ΔN_j при температуре плавления соединения $A^V_2Te_3$ в системах A^V – Te

5. Расчет характеристик структуры жидких растворов в функции волнового числа для бинарных систем с конгруэнтно плавящимися соединениями на основе модели жестких сфер

Выше на многих примерах была показана плодотворность использования идеи о частичной диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений и соответствующей информации, заложенной в диаграммах фазовых равновесий, для теоретической трактовки экспериментальных исследований термодинамических свойств и особенностей строения расплавов в бинарных системах. Однако реальность существования ассоциатов того или иного рода в соответствующих расплавах не вытекает непосредственно из экспериментальных исследований структуры. Более того, прямые структурные исследования могут дать конкретную информацию об усредненных параметрах структуры и, естественно, не позволяют судить о деталях химического строения расплавов.

В этой связи по аналогии с термодинамическими свойствами, когда адекватность модели и рассматриваемого раствора считается достигнутой при достаточно хорошем совпадении расчетных и экспериментальных данных, можно высказать определенное суждение об особенностях строения раствора путем построения структурных моделей, расчета на их основе структурных характеристик и сопоставления полученных результатов с данными прямых дифракционных исследований.

Первые попытки реализации этой идеи были предприняты в работах А. Бхатии и В. Рэтти [538, 565, 566], которые рассмотрели частный случай строения раствора с ассоциатами одного сорта типа A_mB_n. Дальнейшее развитие достигнуто в работе [567].

Рассмотрим возможность данного подхода для случая с произвольным числом ассоциатов различного сорта в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями, привлекая для построения расчетного аппарата информацию о фазовых равновесиях, и, в частности, данные по кривизне ликвидуса и модель жестких сфер.

Предположим, что бинарная смесь состоит из атомов A и B соответственно первого и второго компонента и ассоциатов $A_{m_l}B_{n_l}$ различного стехиометрического состава. Обозначим через W_1, W_2 и W_l амплитуды рассеяния нейтронов для атомов A, B и ассоциата $A_{m_l}B_{n_l}$ l-того вида соответственно. Примем, что нейтронные формфакторы W_1 и W_2 будут одинаковы, независимо от того, входит атом A (или B) в химический комплекс или существует отдельно. (Это условие обязательно в случае рассеяния нейтронов и необязательно при рассеянии рентгеновских лучей).

По определению, суммарная амплитуда волн, рассеянных ансамблем частиц, составляющих один брутто-моль раствора, согласно работе [508], будет равна

$$A(\vec{Q}) = W_1 \sum_{k=1} \exp(i\vec{Q}\vec{R}_A^k) + W_2 \sum_{j=1} \exp(i\vec{Q}\vec{R}_B^j) +$$

$$+ \sum_{l=3}^{\nu} \sum_{\xi=1}^{n_l} W_l^{\xi} \exp(i\vec{Q}\vec{R}_l^{\xi}), \qquad \text{(IX. 134)}$$

где $\vec{R}_A^k$ и $\vec{R}_B^j$ — радиусы-векторы k-того атома A и j-того атома B соответственно, $\vec{R}_l^{\xi}$ — радиус-вектор ξ-той молекулы комплекса $A_{m_l}B_{n_l}$ l-того вида, амплитуда W_l^{ξ} задается выражением

$$W_l^{\xi} = W_1 \sum_{\alpha=1}^{m_l} \exp(i\vec{Q}\vec{d}_{A,\,l_\xi}^{\alpha}) + W_2 \sum_{\beta=1}^{n_l} \exp(i\vec{Q}\vec{d}_{B,\,l_\xi}^{\beta}), \qquad \text{(IX. 135)}$$

где $\vec{d}_{A,\,l_\xi}^{\alpha}$ и $\vec{d}_{B,\,l_\xi}^{\beta}$ — радиусы-векторы, проведенные из центра тяжести $(\vec{R}_l^{\xi})$, ξ — молекулы комплекса l-того вида к α-атомв A и β-атому B соответственно.

Умножив выражение (IX. 134) на его комплексно сопряженную величину и проводя усреднение по однотипным и разнотипным парам рассеивающих частиц с учетом упрощающего предположения о статистической независимости взаимных положений отдельных атомов и комплексов разных сортов, выражение, определяющее интенсивность рассеяния бинарного ассоциированного раствора, можно представить в следующей форме:

$$I(\vec{Q}) = \langle |A(\vec{Q})|^2 \rangle = W_1^2 \langle \sum_{k,\,j} \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_A^k - \vec{R}_A^j)] \rangle +$$

$$+ W_2^2 \langle \sum_{k,\,j} \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_B^k - \vec{R}_B^j] \rangle + 2W_1W_2 \langle \sum_{k,\,j} \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_A^k -$$

$$- \vec{R}_B^j)] \rangle + 2W_1 \langle \sum_{l=3}^{\nu} \langle W_l \rangle \cdot \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_A^k - \vec{R}_l^{\xi})] \rangle +$$

$$+ 2W_2 \langle \sum_{l=3}^{\nu} \langle W_l \rangle \sum_{k,\,\xi} \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_B^k - \vec{R}_l^{\xi})] \rangle +$$

$$+ \sum_{l=3}^{\nu} \langle \sum_{\mu,\,\mu'} \langle (W_l^{\mu})(W_l^{\mu'})^* \rangle \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_l^{\mu} - \vec{R}_l^{\mu'})] \rangle +$$

$$+ 2 \sum_{\substack{l,\,l' \\ l<l'}}^{\nu} \langle \sum_{k,\,\xi} \langle (W_l^k)(W_{l'}^{\xi})^* \rangle \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_l^k - \vec{R}_{l'}^{\xi})] \rangle. \qquad \text{(IX. 136)}$$

Учитывая, что парциальные структурные факторы многокомпонентной смеси, согласно работе [568] определяются выражениями вида

$$S_{\alpha\beta}^m = (n_\alpha n_\beta)^{-1/2} \langle \sum_{k,\,j} \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_\alpha^k -$$

$$- \vec{R}_\beta^j)] \rangle - (n_\alpha n_\beta)^{1/2} \delta_{\vec{Q},\,0}, \qquad \text{(IX. 137)}$$

и пренебрегая в уравнении для интенсивности рассеяния, как это обычно делается, величиной $\delta_{Q,\,0}$, перепишем соотношение для $I(\vec{Q})$ следующим образом:

$$I(\vec{Q}) = n_1 W_1^2 S_{1\,1}^m + n_2 W_2^2 S_{2\,2}^m + 2(n_1 n_2)^{1/2} W_1 W_2 S_{1\,2}^m +$$

$$+ 2 W_1 \sum_{l=3}^{\nu} (n_1 n_2)^{1/2} \cdot \langle W_l \rangle S_{1\,l}^m + 2 W_2 \sum_{l=3}^{\nu} (n_2 n_l)^{1/2} \cdot$$

$$\cdot \langle W_l \rangle S_{2\,l}^m + \sum_{l=3}^{\nu} I_l(\vec{Q}) + 2 \sum_{\substack{l,\,l' \\ l<l'}}^{\nu} I_{ll}(\vec{Q}), \qquad \text{(IX. 138)}$$

где

$$I_l(\vec{Q}) \equiv \langle \sum_{\mu,\,\mu'} \langle (W_l^{\mu})(W_l^{\mu'})^* \rangle \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_l^{\mu} - \vec{R}^{\mu'})] \rangle, \qquad \text{(IX. 139)}$$

$$I_{ll'}(\vec{Q}) = \langle \sum_{k,\,\xi} \langle (W_l^k)(W_{l'}^{\xi})^* \rangle \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_l^k - \vec{R}_{l'}^{\xi})] \rangle, \qquad \text{(IX. 140)}$$

где $\delta_{Q,\,0}$ – символ Кронекера, n_i – число частиц i-того сорта в единице объёма.

В выражении (IX. 138) два последних слагаемых определяют вклад в интенсивность рассеяния, обусловленный присутствием в растворе различных ассоциатов.

Следуя работе [565], при нахождении средней величины $\langle (W_l^{\mu})(W_l^{\mu'}) \rangle^*$ выделим отдельно два предельных случая угловых ориентационных корреляций между ассоциатами одного вида.

При хаотическом распределении угловых ориентаций ассоциатов i-того вида, т.е. когда ориентации статистически не зависят от взаимного расстояния между ассоциатами, можем записать

$$\langle (W_l^{\mu})(W_l^{\mu'})^* \rangle = \langle W_l \rangle^2 + \delta_{\mu,\,\mu'}(\langle |W_l|^2 \rangle - \langle W_l \rangle^2), \qquad \text{(IX. 141)}$$

где $\delta_{\mu,\,\mu'} = 1$ при $\mu = \mu'$, и $\delta_{\mu,\,\mu'} = 0$ при $\mu = \mu'$.

Очевидно, что представленная форма записи среднего данной величины учитывает в рассматриваемом подходе и возможный случай, когда отдельные ассоциаты i-того вида будут ориентированы одинаковым образом ($\delta_{\mu,\,\mu'} = 1$).

Другой предельный случай предполагает одинаковую ориентацию всех ассоциатов i-того вида. В этом подходе усреднение проводят по одному ассоциату, допуская равенство $W_l^{\mu} = W_l^{\mu'}$. Следовательно, будем иметь

$$\langle (W_l^{\mu})(W_l^{\mu'})^* \rangle = \langle |W_l|^2 \rangle. \qquad \text{(IX. 142)}$$

В соответствии с выражением (IX. 135), принимая во внимание, что согласно работам [508, 511]

$$\langle \exp(i Q d) \rangle = \sin(Q d)/(Q d), \qquad \text{(IX. 143)}$$

для величины $\langle W_l \rangle$ можем записать

$$\langle W_l \rangle = W_1 f_1(Q) + W_2 f_2(Q) , \qquad \text{(IX. 144)}$$

$$f_{i_l}(Q) = \sum_{\alpha} \frac{\sin Q d_{i_l}^{\alpha}}{Q d_{i_l}^{l}} \quad (i = A, B) , \qquad \text{(IX. 145)}$$

где $d_{i_l}^{\alpha}$ – расстояние α-атома компонентов A или B от центра тяжести в ассоциате l-того вида.

После умножения выражения (IX. 135) на его комплексно сопряженную величину и усреднения, получим следующее уравнение для величины

$$\langle |W_l|^2 \rangle = W_1^2 f_{11} + 2 W_1 W_2 f_{12} + W_2^2 f_{22} , \qquad \text{(IX. 146)}$$

$$f_{(ij)_l} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{\sin Q d_{(ij)_l}^{\alpha\beta}}{Q d_{(ij)_l}^{\alpha\beta}} , \qquad \text{(IX. 147)}$$

где $d_{(ij)_l}^{\alpha\beta}$ – расстояние между α-атомом i-того вида и β-атомом j-того вида от центра тяжести в l-том ассоциате.

С учетом формул (IX. 137), (IX. 141) и (IX. 142) на основании (IX. 139) при хаотическом распределении молекул ассоциата l-того вида будем иметь

$$I_l(\vec{Q}) = n_l [\langle W_l \rangle^2 (S_{ll}^m - 1) + \langle |W_l|^2] , \qquad \text{(IX. 148)}$$

а при параллельной ориентации молекул l-того ассоциата, согласно работе [565],

$$I_l(\vec{Q}) = n_l \langle |W_l|^2 \rangle S_{ll}^m . \qquad \text{(IX. 149)}$$

При статистической независимости положение и взаимоориентаций ассоциатов вида l и l' справедливо равенство

$$I_{ll'}(\vec{Q}) = \langle W_l \rangle \langle W_{l'} \rangle (n_l n_{l'})^{1/2} S_{ll'}^m . \qquad \text{(IX. 150)}$$

Случай параллельной ориентации допускает наличие угловых корреляций даже для ассоциатов в значительной мере удаленных один от другого, что кажется весьма мало реальной картиной. Однако, согласно работе [565], при $\vec{Q} \to 0$ и $\vec{Q} \to \infty$ оба рассматриваемых выше случая приводят к одинаковым результатам. Таким образом, допущение параллельной ориентации существенно при промежуточных значениях $\vec{Q}$, т.е. заметным образом влияет на поведение функции S_{ll}^m в области первого максимума. Иными словами, то что при параллельной ориентации ассоциатов угловые корреляции учитываются не только между ближайшими соседями, но и на больших расстояниях между ассоциатами, практически не отражается на величине $I_l(\vec{Q})$, а следовательно, и $I(\vec{Q})$.

Интенсивность рассеяния ансамблем из N частиц с помощью парциальных структурных факторов бинарной смеси можно найти из выражения:

$$I(\vec{Q}) = N_A[x_1^* W_1^2 S_{11} + x_2^* W_2^2 S_{22} +$$
$$+ 2(x_1^* x_2^*)^{1/2} W_1 W_2 S_{12}], \qquad \text{(IX. 151)}$$

где N_A – число Авогадро, x_i^* – брутто-мольная доля i-того компонента.

Сравнивая коэффициенты при W_1^2, W_2^2 и $W_1 W_2$ в выражениях (IX. 138) и (IX. 151), при отсутствии ориентационных корреляций получим следующие уравнения:

$$S_{ii}(\vec{Q}) = (n/N_A x_i^*) \left\{ x_i S_{ii}^m + 2 \sum_{l=3}^{\nu} (x_i x_l)^{1/2} f_i^l S_{il}^m + \right.$$
$$+ \sum_{l=3}^{\nu} x_l[(S_{ll}^m - 1)(f_i^l)^2 + f_{ii}^l] +$$
$$\left. + 2 \sum_{\substack{l, l' \\ l<l'}}^{\nu} (x_l x_{l'})^{1/2} f_i^l f_i^{l'} S_{ll'}^m \right\}, \qquad \text{(IX. 152)}$$

$$S_{12}(\vec{Q}) = (x_1^* x_2^*)^{-1/2} (n/N_A) \left\{ (x_1 x_2)^{1/2} S_{12}^m + \right.$$
$$+ \sum_{l=3}^{\nu} (x_1 x_l)^{1/2} f_2^l S_{1l}^m + \sum_{l=3}^{\nu} (x_2 x_l)^{1/2} f_1^l S_{2l}^m +$$
$$+ \sum_{l=3}^{\nu} x_l[f_1^l f_2^l (S_{ll}^m - 1) + f_{12}^l) +$$
$$\left. + \sum_{\substack{l, l' \\ l<l'}}^{\nu} (x_l x_{l'})^{1/2} S_{ll'}^m (f_1^l f_2^{l'} + f_2^l f_1^{l'}) \right\}, \qquad \text{(IX. 153)}$$

где x_i – истинная мольная доля частиц i-того сорта.

Аналогичные выражения для случая параллельной ориентации ассоциатов легко получить, если в предыдущих членах выражений (IX. 152) и (IX. 153) величины $(f_i^l)^2$ и $f_1^l f_2^l$ заменить на f_{ii}^l и f_{12}^l соответственно.

Согласно работе [565], с помощью $S_{ii}(\vec{Q})$ и $S_{ij}(\vec{Q})$ можно рассчитать структурные факторы $S_{NN}(\vec{Q})$, $S_{xx}(\vec{Q})$ и $S_{Nx}(\vec{Q})$ по формулам:

$$S_{NN}(\vec{Q}) = x_1^* S_{11}(\vec{Q}) + x_2^* S_{22}(\vec{Q}) + 2(x_1^* x_2^*)^{1/2} S_{12}(\vec{Q}), \qquad \text{(IX. 154)}$$

$$S_{xx}(\vec{Q}) = x_1^* x_2^*[x_2^* S_{11}(\vec{Q}) + x_1^* S_{22}(\vec{Q}) -$$
$$- 2(x_1^* x_2^*)^{1/2} S_{12}(\vec{Q})], \qquad \text{(IX. 155)}$$

$$S_{Nx}(\vec{Q}) = x_1^* x_2^*[S_{11}(\vec{Q}) - S_{22}(\vec{Q}) +$$
$$+ S_{12}(\vec{Q})(x_2^* - x_1^*)/(x_1^* x_2^*)^{1/2}] \qquad \text{(IX. 156)}$$

и проанализировать их характерные особенности в зависимости от волнового числа.

Общий структурный фактор $S(\vec{Q})$, основную структуру характеристики, непосредственно извлекаемую из опытов по исследованию дифракции излучений разного рода, можно определить по уравнению:

$$S(\vec{Q}) = \sum_{k,\,j} (x_i^* x_j^*)^{1/2} \frac{W_i W_j}{x_1^* W_1^2 + x_2^* W_2^2} S_{ij} (\vec{Q}) . \qquad \text{(IX. 157)}$$

Структурные факторы $S_{ii}^m(\vec{Q})$ и $S_{ij}^m(\vec{Q})$, входящие в выражения (IX. 152) и (IX. 153), можно вычислить теоретически [568 – 570] с помощью Фурье-образов прямых парциальных корреляционных функций, введенных Орнштейном и Цернике [571], которые рассчитывают для модели жестких сфер [572] на основе строгого решения обобщенного уравнения Перкуса – Йевика, данного в работе Дж. Лебовица [573].

Конкретная схема расчета структурных факторов $S_{ii}^m(\vec{Q})$ и $S_{ij}^m(\vec{Q})$ для сложных смесей в литературе отсутствует. Имеются лишь отдельные указания об использовании такого аппарата. В этой связи мы были вынуждены дать собственный вывод для случая m-компонентной смеси, опираясь на работу Дж. Лебовица [573], в которой, к сожалению, имеются неясности, связанные с отсутствием конкретных выражений для ряда коэффициентов, входящих в основное выражение для прямых корреляционных функций, что отмечалось в литературе [575].

Приведем указанный вывод используя в качестве основной матричную форму представления системы уравнений.

Исходя из выражения для структурного фактора при любых значениях волнового числа (см. [572]):

$$S_{ij}^m(\vec{Q}) = \delta_{ij} + 4\pi (n_i n_j)^{1/2} \int h_{ij}(r) \frac{\sin Q r}{Q r} r^2 \, \mathrm{d} r \qquad \text{(IX. 158)}$$

и применив соответствующие Фурье-преобразования, получим систему уравнений, решение которой дает конкретную зависимость структурных факторов $S_{ii}^m(\vec{Q})$ и $S_{ij}^m(\vec{Q})$ для многокомпонентной смеси от $C_{ij}(\vec{Q})$. Здесь $h_{ij}(r)$ – полная корреляционная функция, определяемая в соответствии с работами [507, 511] соотношением

$$h_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') = C_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_{l=1}^{m} n_l \int h_{il}(\vec{r}, \vec{R}) C_{lj}(\vec{r}', \vec{R}) \, \mathrm{d} R , \qquad \text{(IX. 159)}$$

где $C_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ – обобщенная прямая корреляционная функция Орнштейна – Цернике.

Учитывая свойство симметрии матриц, на основании уравнения (IX. 158) и (IX. 159), можно убедиться (см. [574]), что в матричных обозначениях эту систему уравнений можно записать следующим образом:

$$\| [S_{ij}(\vec{Q}) - \delta_{ij}] (n_i n_j)^{-1/2} \| \times \| \delta_{ij} - n_i C_{ij}(\vec{Q}) \| = \| C_{ij}(\vec{Q}) \| . \qquad \text{(IX. 160)}$$

Аналогичный в принципе результат был получен в работе Хошино [575].

В правильности этой записи убеждаемся, переходя к случаю двухкомпонентного раствора. В самом деле, полагая ($i, j = 1, 2$) и учитывая, что

$$S_{ij}^m(\vec{Q}) = S_{ji}^m(\vec{Q}) \quad \text{и} \quad C_{ij}(\vec{Q}) = C_{ji}(\vec{Q}) \qquad \text{(IX. 161)}$$

на основе формулы (IX. 160) после несложных преобразований можем записать

$$S^m_{11}(Q)\,[1 - n_1\,C_{11}(Q)] - S^m_{12}(Q)\,(n_1\,n_2)^{1/2}\,C_{12}(Q) = 1\,, \qquad \text{(IX. 162)}$$

$$S^m_{11}(Q)\,(n_1\,n_2)^{1/2}\,C_{12}(Q) - S^m{}_{12}(Q)\,[1 - n_2\,C_{22}(Q)] = 0, \qquad \text{(IX. 163)}$$

$$S^m{}_{22}(Q)\,[1 - n_2\,C_{22}(Q)] - S^m_{12}(Q)\,(n_1\,n_2)^{1/2}\,C_{12}(Q) = 1. \qquad \text{(IX. 164)}$$

Решение этой системы уравнений приводит к результату, полностью адекватному известному из литературы [568].

На основе формулы (IX. 160) для m-компонентной смеси в другой форме записи имеем m уравнений вида

$$(n_k\,n_l)^{1/2}\,C_{kl} = \sum_{i=1}^{m} (S^m_{ki} - \delta_{ki}) \left\{ \delta_{il}(n_l/n_i)^{1/2} - \right.$$

$$\left. - (n_i\,n_l)^{1/2}\,C_{il} \right\}. \qquad \text{(IX. 165)}$$

Принимая во внимание, что $\delta_{il}(n_l/n_i)^{1/2} = \delta_{il}$, и вводя обозначение $C^{o}_{kl} \equiv (n_k\,n_l)^{1/2}\,C_{kl}$, перепишем выражение (IX. 165) в виде

$$C^{o}_{kl} = \sum_{i=1}^{m} S^{m\,*}_{kl}(\delta_{il} - C^{o}_{il})\,, \qquad \text{(IX. 166)}$$

где $S^{m\,*}_{ki} \equiv S^m_{ki} - \delta_{ki}$.

Отсюда следует, что в общем случае m-компонентной смеси для нахождения величин $S^{m\,*}_{ki}$ и S^m_{ki} необходимо решить систему из m линейных уравнений вида (IX. 166) с $(m \times m)$ неизвестными

$$S^{m\,*}_{k1}\,P_{11} + S^{m\,*}_{k2}\,P_{12} + \ldots + S^{m\,*}_{km}\,P_{1m} = C^{o}_{k1}\,,$$

$$S^{m\,*}_{k1}\,P_{21} + S^{m\,*}_{k2}\,P_{22} + \ldots + S^{m\,*}_{km}\,P_{2m} = C^{o}_{k2}\,,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$S^{m\,*}_{k1}\,P_{m1} + S^{m\,*}_{k2}\,P_{m2} + \ldots + S^{m\,*}_{km}\,P_{mm} = C^{o}_{km}\,, \qquad \text{(IX. 167)}$$

где $P_{ij} = \delta_{ij} - C^{o}_{ij}$.

Для этого надо знать значения корреляционных функций C^{o}_{kl}, которые можно рассчитать теоретически на основе модели твердых сфер. Остановимся на этом вопросе более подробно и представим необходимые расчетные уравнения для общего случая m-компонентной смеси.

Решение обобщенного уравнения Перкуса – Йевика вида

$$g_{ij}(r)\left\{ \exp\left[-\beta^*\,\varphi_{ij}(r)\right] - 1 \right\} = \exp\left[-\beta^*\,\varphi_{ij}(r)\right] C_{ij}(r)\,, \qquad \text{(IX. 168)}$$

где

$$\exp\left[-\beta^*\,\varphi_{ij}(r)\right] = 0 \quad \text{при} \quad r < \sigma_{ij} \equiv \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}\,, \qquad \text{(IX. 169)}$$

$$\exp\left[-\beta^*\,\varphi_{ij}(r)\right] = 1 \quad \text{при} \quad r > \sigma_{ij}\,, \qquad \text{(IX. 170)}$$

дает возможность вычислить прямые корреляционные функции $C_{ii}(r)$ и $C_{ij}(r)$ с помощью диаметра твердых сфер σ_i, плотности числа частиц i-того сорта и параметра упаковки η, определяемого соотношением

$$\eta = \sum_{i=1}^{m} \eta_i = \sum_{i=1}^{m} \frac{\pi}{6} n_i \sigma_i^3 , \qquad \text{(IX. 171)}$$

В уравнении (IX. 168) величина $g_{ij}(r)$ – радиальная функция распределения, $\varphi_{ij}(r)$ – парный потенциал взаимодействия твердых сфер, область распространения $C_{ij}(n)$ совпадает с областью $\varphi_{ij}(r)$;

$$\beta^* = 1/k\,T, \qquad \text{(IX. 172)}$$

где σ_i – диаметр i-той твердой сферы.

По аналогии с работой [568], выражения для прямых корреляционных функций Орнштейна – Цернике в общем случае m-компонентной смеси тведых сфер представим через отношение диаметров этих сфер $\alpha_{ij} = \sigma_i/\sigma_j$, где $0 < \alpha_{ij} < 1$, и параметр упаковки η.

В соответствии с работой [573] решение уравнения (IX. 168) имеет вид:

$$- C_{jj}(\kappa_j) = a_j + \beta_j \kappa_j + \gamma_j \kappa_j^3 \qquad \text{для } \kappa_j < 1, \qquad \text{(IX. 173)}$$

$$- C_{jj}(\kappa_j) = 0 \qquad \text{для } \kappa_j > 1, \qquad \text{(IX. 174)}$$

$$- C_{ij}(\kappa_j) = - C_{ji}(\kappa_j) = a_i \qquad \text{для } \kappa_j \leqslant \lambda_{ij},\ i < j, \qquad \text{(IX. 175)}$$

$$- C_{ij}(\kappa_j) = a_i + (\beta_{ij} \kappa_{ij}^2 + 4 \lambda_{ij} \gamma_j \kappa_{ij}^3 + \gamma_j \kappa_{ij}^4) / \kappa_j$$

$$\text{для } \lambda_{ij} \leqslant \kappa_j \leqslant R_{ij}, \qquad \text{(IX. 176)}$$

$$- C_{ij}(\kappa_j) = 0 \qquad \text{для } \kappa_j > R_{ij}. \qquad \text{(IX. 177)}$$

$$\text{Здесь } \kappa_i = r/\sigma_i; \qquad \text{(IX. 178)}$$

$$\lambda_{ij} = (1 - \alpha_{ij})/2, \quad R_{ij} = (1 + \alpha_{ij})/2, \qquad \text{(IX. 179)}$$

$$\kappa_{ij} = \kappa_j - \lambda_{ij}.$$

Коэффициенты a_j, β_j, β_{ij} и γ_j в уравнениях (IX. 173) и (IX. 176) являются функциями параметров η и α_{ij}.

Нетрудно убедиться, что выражение для η_k в функции переменной α_{ij} в случае m-компонентной смеси имеет вид

$$\eta_k = x_k \eta \left(\sum_{i=1}^{m} x_i \alpha_{ik}^3 \right)^{-1}, \qquad \text{(IX. 180)}$$

где x – мольная доля.

Выразим коэффициенты в уравнениях (IX. 175) и (IX. 176) через переменные η и α_{ij} для общего случая m-компонентной смеси твердых сфер. Согласно работе [573],

$$a_k = \partial (\beta^* P_k) / \partial \eta_k, \qquad \text{(IX. 181)}$$

где величина $\beta^* P_k$ определяется выражением

$$\beta^* P_k = \beta^* p \pi \sigma_k^3 / 6 = \left\{ (1 + \eta + \eta^2) \sum_{i=1} \eta_i \alpha_{ki}^3 - \right.$$

$$- \sum_{i<j} \alpha_{ki}^3 \eta_i \eta_j (1 - \alpha_{ij})^2 (1 + \alpha_{ij} + \sum_{l=1}^{m} \eta_l \alpha_{il}) \Big\} (1 - \eta)^{-3} . \quad \text{(IX. 182)}$$

Отсюда вытекает следующее выражение для коэффициента a_k:

$$a_k = [\Big\{ (1 + 2\eta) \sum_{i=1}^{m} \eta_i \alpha_{ki}^3 + (1 + \eta + \eta^2) -$$

$$- 3 \sum_{i=1, i \neq k}^{m-1} \alpha_{ki}^3 \eta_i (1 - \alpha_{ik})^2 (1 + \alpha_{ik} + \sum_{l=1}^{m} \eta_l \alpha_{il}) -$$

$$- 3 \sum_{j=2, j \neq k}^{m} \eta_j (1 - \alpha_{kj})^2 [1 + \alpha_{kj} + \sum_{l=1}^{m} \eta_l \alpha_{kl}] -$$

$$- 3 \sum_{i<j} \alpha_{ki}^2 \eta_i \eta_j (1 - \alpha_{ij})^2 \Big\} (1 - \eta) + 3 \Big\{ (1 + \eta +$$

$$+ \eta^2) \sum_{i=1}^{m} \eta_i \alpha_{ki} - 3 \sum_{i<j} \alpha_{ki}^3 \eta_i \eta_j (1 - \alpha_{ij})^2 (1 + \alpha_{ij} +$$

$$+ \sum_{l=1}^{m} \eta_l \alpha_{il}) \Big\}] (1 - \eta)^{-4} . \quad \text{(IX. 183)}$$

Коэффициенты $\beta_{i(j)}$, β_{ij} и γ_j рассчитывают из выражений

$$\beta_{i(j)} = b_i \sigma_i = -(3/2) \sum_{k=1}^{m} \eta_k \alpha_{ik} (1 + \alpha_{ik})^2 g_{ik}^2 , \quad \text{(IX. 184)}$$

$$\beta_{ij} = b_{ij} \sigma_j = -(3/2) \sum_{k=1}^{m} \eta_k \alpha_{jk} (1 + \alpha_{ik})(1 +$$

$$+ \alpha_{jk}) g_{ik} g_{kj} , \quad \text{(IX. 185)}$$

$$\gamma_j = d_j \sigma_j^3 = (1/2) \sum_{k=i}^{m} \eta_k a_k \alpha_{jk}^3 , \quad \text{(IX. 186)}$$

где

$$g_{ii} = \Big\{ (1 - \eta) + (3/2) \sum_{l=1}^{m} \eta_l \alpha_{il} \Big\} (1 - \eta)^{-2}, \quad \text{(IX. 187)}$$

$$g_{ij} = (g_{ii} + \alpha_{ij} g_{jj}) / (1 + \alpha_{ij}) , \quad \text{(IX. 188)}$$

$$g_{ik} = g_{ki} , \quad \text{(IX. 189)}$$

где b_i, b_{ij}, d_j – обозначения коэффициентов, принятые в работе [573].

На основе формул (IX. 183) – (IX. 189) для бинарной смеси твердых сфер получаются соотношения

$$a_1 = \Big\{ (1 + \eta + \eta^2) + (\eta_1 + \alpha_{12}^3 \eta_2)(1 + 2\eta) -$$

$$- 3 (1 - \alpha_{12})^2 \eta_2 [1 + 2\eta_1 + \alpha_{12} (1 + \eta_2)] \Big\} (1 - \eta)^{-3} +$$

$$+ 3 (1 - \eta)^{-4} \Big\{ (\eta_1 + \alpha_{12}^3 \eta_2)(1 + \eta + \eta^2) - 3 \eta_1 \eta_2 (1 -$$

$$- \alpha_{12})^2 [1 + \eta_1 + \alpha_{12} (1 + \eta_2)] \Big\} , \quad \text{(IX. 190)}$$

$$a_2 = \alpha_{12}^{-3} \Big\{ \alpha_{12}^3 (1 + \eta + \eta^2) + (\eta_1 + \alpha_{12}^3 \eta_2)(1 + 2\eta) -$$

$$- 3\eta_1(1 - \alpha_{12})^2[1 + \eta_1 + \alpha_{12}(1 + 2\eta_2)]\Big\}(1 - \eta)^{-3} +$$

$$+ 3\alpha_{12}^{-3}(1 - \eta)^{-4}\Big\{(\eta_1 + \alpha_{12}^3\eta_2)(1 + \eta + \eta^2) -$$

$$- 3\eta_1\eta_2(1 - \alpha_{12})^2[1 + \eta_1 + \alpha_{12}(1 + \eta_2)]\Big\}\ , \qquad \text{(IX. 191)}$$

$$\beta_1 = -6\,[\eta_1 g_{11}^2 + 0{,}25\,\eta_2(1 + \alpha_{12})^2\alpha_{12}g_{12}^2]\,, \qquad \text{(IX. 192)}$$

$$\beta_2 = -6\,[\eta_2 g_{22}^2 + 0{,}25\,\eta_1(1 + \alpha_{12})^2\alpha_{12}^{-3}g_{12}^2]\,, \qquad \text{(IX. 193)}$$

$$\gamma_1 = (1/2)(\eta_1 a_1 + \eta_2 a_2 \alpha_{12}^3)\,, \qquad \text{(IX. 194)}$$

$$g_{11} = [1 + (\eta/2) + (3/2)\eta_2(\alpha_{12} - 1)](1 - \eta)^{-2}, \qquad \text{(IX. 195)}$$

$$g_{22} = [1 + (\eta/2) + (3/2)\eta_1(\alpha_{12}^{-1} - 1)](1 - \eta)^{-2}, \qquad \text{(IX. 196)}$$

$$g_{12} = [1 + (\eta/2) + (3/2)(1 - \alpha_{12})(\eta_1 - \eta_2)/(1 +$$

$$+ \alpha_{12})](1 - \eta)^{-2}, \qquad \text{(IX. 197)}$$

$$\beta_{12} = -3(\eta_1 g_{11}\alpha_{12}^{-3} + \eta_2 g_{22})g_{12}(1 + \alpha_{12})\,, \qquad \text{(IX. 198)}$$

которые полностью совпадают с уравнениями, представленными в работах [573, 574].

Запишем Фурье-образ прямой корреляционной функции [561]

$$C_{ij}(Q) = 4\pi\int C_{ij}(r)\frac{\sin Q r}{Q r}\, r^2\, \mathrm{d}\, r \qquad \text{(IX. 199)}$$

в новых переменных κ_j и $y_j = Q\sigma_j$:

$$C_{ij}(y) = 24(\eta_i\eta_{ij})^{1/2} y_j^{-1}\alpha_{ij}^{-3/2}\int C_{ij}(\kappa_j)\kappa_j \sin(y\kappa)_j\, \mathrm{d}\,\kappa_j\,. \qquad \text{(IX. 200)}$$

С помощью соотношений (IX. 173) – (IX. 189) получим следующие уравнения для $C_{jj}^{\circ}(y_j)$ и $C_{ij}^{\circ}(y_j)$:

$$C_{jj}^{\circ}(y) = 24\eta_j y_j^{-6}\Big\{[y_j^4(\alpha_j + \beta_j + \gamma_j) - 2y_j^2(\beta_j + 6\gamma_j) +$$

$$+ 24\gamma_j]\cos y_j - [y_j^3(a_j + 2\beta_j + 4\gamma_j) - 24\gamma_j y_j]\sin y_j +$$

$$+ 2\beta_j y_j^2 - 24\gamma_j\Big\}\ , \qquad \text{(IX. 201)}$$

$$C_{ij}^{\circ}(y) = 24(\eta_i\eta_j)^{1/2} y_j^{-6}\alpha_{ij}^{-3/2}\Big\{[y_j^4(R_{ij}a_i + \alpha_{ij}^2\beta_{ij} +$$

$$+ 4\lambda_{ij}\gamma_j\alpha_{ij}^3 + \gamma_j\alpha_{ij}^4) - 2y_j^2(\beta_{ij} + 12\alpha_{ij}\lambda_{ij}\gamma_j + 6\alpha_{ij}^2\gamma_j) +$$

$$+ 24\gamma_j]\cos(R_{ij}y_j) - [y_j^3(a_i + 2a_{ij}\beta_{ij} + 12\alpha_{ij}^2\lambda_{ij}\gamma_j +$$

$$+ 4\alpha_{ij}^3\gamma_j) - 24y_j\gamma_j R_{ij}]\sin(R_{ij}y_j) + (2\beta_{ij}y_j^2 - 24\gamma_j)\times$$

$$\times\ \cos(\lambda_{ij}y_j) - 24\lambda_{ij}\gamma_j y_j \sin(\lambda_{ij}y_j)\quad . \qquad \text{(IX. 202)}$$

Уравнения (IX. 201), (IX. 202) аналогичны выведенным в работах Ашкрофта и Лэнгреса*, Ислама, причем они по виду полностью совпадают с уравнениями работы [576], а (IX. 202), хотя и отличается по

---

* С учетом замечания Ислама об опечатке в уравнении типа (IX. 202) в статье Ашкрофта и Лэнгреса [568].

форме, однако может быть сведено к уравнению М. Ислама с помощью соответствующих преобразований. О корректности сделанного вывода свидетельствует результат решения тестовой задачи, приведенный в табл. 17.

В этой таблице представлены значения структурных факторов $S_{ij}^{m}(Q)$ для разных значений волнового вектора, полученные нами описанным выше способом, в сопоставлении с данными работы [576]. Нетрудно видеть, что наши данные практически идентичны ее результатам.

Таблица 17. **Значения структурных факторов $S_{ij}^{m}(Q)$ модельной бинарной смеси жестких сфер, рассчитанные на основе предлагаемых уравнений в сопоставлении с результатами работы [576]**

$y = Q\sigma_2$	Расчет Глазова, Павловой			Данные работы [576]		
	S_{11}^{m}	S_{22}^{m}	S_{12}^{m}	S_{11}^{m}	S_{22}^{m}	S_{12}^{m}
0,50	0,87292	0,15646	−0,33333	0,8729	0,1565	−0,3333
1,00	0,87170	0,15938	−0,33418	0,8717	0,1594	−0,3342
1,50	0,87005	0,16353	−0,33529	0,8700	0,1635	−0,3353
2,00	0,86770	0,16994	−0,33677	0,8677	0,1699	−0,3368
2,50	0,86463	0,17935	−0,33852	0,8646	0,1793	−0,3385
3,00	0,86078	0,19307	−0,34030	0,8608	0,1931	−0,3403
3,50	0,85616	0,21448	−0,34159	0,8562	0,2135	−0,3416
4,00	0,85086	0,24508	−0,34124	0,8509	0,2451	−0,3412
4,50	0,84539	0,29711	−0,33650	0,8454	0,2971	−0,3369
5,00	0,84164	0,39038	−0,32027	0,8416	0,3904	−0,3203
5,50	0,84640	0,57669	−0,27238	0,8464	0,5767	−0,2724
6,00	0,88487	0,98875	−0,13182	0,8849	0,9888	−0,1316
6,50	1,0282	1,8042	0,22740	1,0282	1,8042	0,2274
7,00	1,2171	2,1992	0,54179	1,2171	2,1992	0,5418
7,50	1,1855	1,5382	0,34712	1,1855	1,5382	0,3471

Таким образом, полученные выше уравнения позволяют получить картину температурно-концентрационного изменения структурных факторов в бинарной системе, где возможно образование ассоциатов, если располагать данными об истинном составе раствора.

На основе описанного модельного подхода нами был разработан и реализован в программе на языке ФОРТРАН алгоритм последовательного вычисления парциальных S_{ij}^{m} и общего $S(Q)$ структурных факторов бинарного раствора, в котором протекает сильное химическое взаимодействие между составляющими компонентами, набора флуктуационных структурных факторов, а также радиальной функции распределения атомной плотности и координационного числа.

6. Расчет функции радиального распределения в бинарных растворах с химическими превращениями на основе модели жестких сфер

Рассмотрим возможность использования предложенных выше формул для оценки характеристик структуры бинарных растворов в системах с промежуточными фазами и, в частности, расчет функции радиального распределения на примере конкретной системы.

Запишем выражение для функции радиального распределения, согласно работе [508], в следующем виде:

$$G(r) = 4\pi r^2[\rho_0 + 2(\pi^2 r)^{-1} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1)\sin Q r \, \mathrm{d}Q, \qquad \text{(IX. 203)}$$

где ρ_0 – средняя макроскопическая плотность атомов A и B в растворе; Q – модель волнового вектора; r – радиус сферического слоя.

Из выражения (IX. 203) следует, что для расчета функции радиального распределения, помимо величины ρ_0, которую определяют экспериментально, необходимо знать величину общего структурного фактора $S(Q)$. Этот структурный фактор легко находят через парциальные структурные факторы с помощью выражения (IX. 157).

Согласно изложенному, величины парциальных структурных факторов для бинарного раствора с химическим взаимодействием, приводящим к образованию ряда ассоциатов, можно рассчитать по уравнениям (IX. 152), (IX. 153), где значения структурных факторов $S_{ii}^m(Q)$ и $S_{ij}^m(Q)$ находят через $C_{ii}(Q)$ и $C_{ij}(Q)$, по описанной выше схеме расчета.

Общий параметр упаковки η определяют из выражения

$$\eta = \frac{\pi \sigma_j^3}{6 v}(m_j + \sum_{i+j} m_i \alpha_{ij}^3). \qquad \text{(IX. 204)}$$

Здесь мольный объем раствора

$$v = \sum_k x_k v_k^0, \qquad \text{(IX. 205)}$$

где $m_{i(j)}$ – число частиц $i(j)$-того сорта, $0 < \alpha_{ij} < 1$.

В расчетные уравнения входят также величины x_i, характеризующие истинный состав раствора, учитывающий присутствие всех образующих в нем ассоциатов.

Численные значения x_i можно получить достаточно надежно, опираясь на развитый нами метод оценки констант равновесия реакций образования соответствующих ассоциатов в бинарных растворах на основе данных по фазовым равновесиям (см. гл. VIII) и, в частности, на основе данных по радиусам кривизны ликвидуса в точке плавления промежуточных фаз.

В качестве примера рассмотрим расплав теллурида олова стехиометрического состава. Согласно имеющимся на сегодня данным жидкий теллурид олова характеризуется достаточно выраженной металлической составляющей связи (уровень электропроводности расплава $2{,}3 \cdot 10^5$ См/м [17, 541]). В этой связи можно полагать, что модель жестких сфер приемлема для описания структуры расплава теллурида олова. Расплав теллурида олова представляли в виде тройной смеси твердых сфер олова, теллура и теллурида олова. Расчет структурных характеристик рассматриваемого расплава проводили для двух приближений; в первом варианте полностью исключали какие-либо угловые корреляции расположения ассоциатов, а во втором – учиты-

вали только параллельные корреляции. Плотность твердых сфер учитываемых частиц в расплаве теллурида олова при его температуре плавления оценивали из данных по радиусу кривизны ликвидуса. Для твердых сфер Sn, Te и SnTe эта величина соответственно равнялась $0{,}0398 \cdot 10^6$, $0{,}0398 \cdot 10^6$ и $0{,}4602 \cdot 10^6$ моль/м^3.

Параметр α_{ij} находили из приближенного равенства

$$\alpha_{ij} = \sigma_i/\sigma_j = (\nu_i^o/\nu_j^o)^{1/2}.$$

Гипотетический мольный объем жидкости из частиц SnTe оценивали с помощью данных о плотности расплава теллурида олова и его истинном составе с учетом соотношения (IX. 205). В модели твердых

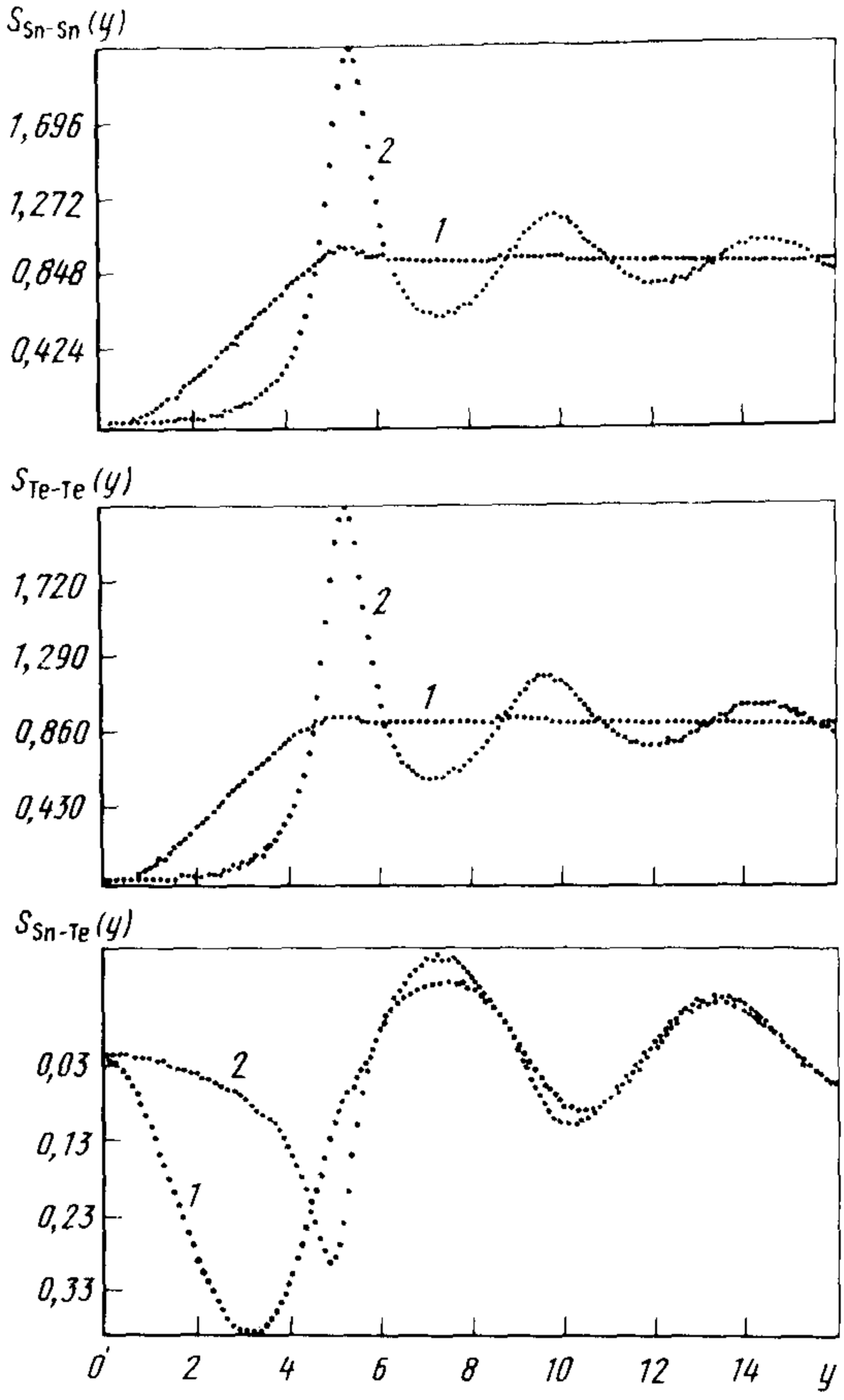


Рис. 109. Парциальные структурные факторы жидкого теллурида олова при температуре плавления для модели тройной смеси твердых сфер Sn, Te, SnTe в функции волнового числа:

1 – расчет без учета угловых корреляций между ассоциатами, *2* – для параллельной ориентации ассоциатов

сфер кратчайшее расстояние между частицами жидкости полностью определяется заданным σ [579]. Вследствие пренебрежимо малой степени диссоциации SnTe в точке плавления его расплав, по-видимому, можно с достаточно хорошей степенью приближения описать моделью индивидуальной жидкости из твердых сфер SnTe. Следовательно, на результаты расчетов структурных характеристик $S(y)$ (где $y = Q\sigma$) и $G(r)$ расплава теллурида олова в рассматриваемом приближении определяющее влияние должен оказывать выбор диаметра твердой сферы SnTe.

За центр ассоциата принимали центр тяжести молекулы SnTe. Информация, которую закладывали в расчет структуры расплава соединения SnTe при его температуре плавления 1079 К, приведена ниже:

Отношение амплитуд рассеяния (олова к теллуру) [577]	1,196
Параметр упаковки расплава	0,45
Отношение диаметров твердых сфер:	
олова к теллуриду олова	0,75
теллура к теллуриду олова	0,82
Диаметр твердой сферы теллурида олова	$3{,}92 \cdot 10^{-10}$ м
Межатомное расстояние в жидком ассоциате SnTe [580, 17]	$3{,}15 \cdot 10^{-10}$ м
Расстояние от центра ассоциата атома:	
олова	$1{,}632 \cdot 10^{-10}$ м
теллура	$1{,}518 \cdot 10^{-10}$ м
Плотность, кг/м^3:	
олова [541]	6560
теллура [541]	5540
жидкого теллурида олова*	5838
реального расплава теллурида олова [17, 541]	5860

* Гипотетическая величина для недиссоциированного жидкого теллурида олова.

Результаты выполненного расчета структурных факторов $S_{Sn-Sn}(y)$, $S_{Te-Te}(y)$ и $S_{Sn-Te}(y)$ для расплава теллурида олова в точке плавления приведены на рис. 109.

Таблица 18. **Параметры кривых парциальных структурных факторов в расплаве теллурида олова при 1079 К, рассчитанные для двух приближений параллельных корреляций (I) и без корреляций (II)**

Приближение	$10^{10} Q$	h	$10^{10} \Delta Q$	$10^{10} Q$	h	$10^{10} \Delta Q$	$10^{10} \Delta Q$	h	$10^{10} \Delta Q$
	Sn – Sn			Te – Te			Sn – Te		
I	1,76	2,17	0,51	1,80	2,19	0,51	2,51	0,08	1,02
II	1,73	1,02	0,36	1,73	1,06	0,64	2,44	0,11	1,05

Примечание. Q – положение первого максимума, м; h – его высота, отн. ед.; ΔQ – ширина первого максимума на уровне единицы для $S_{Sn-Sn}(Q)$ и $S_{Te-Te}(Q)$ и на уровне нуля для $S_{Sn-Te}(Q)$, м. Положение дна первого минимума для $S_{Sn-Te}(Q)$ для (I) и (II) приближений соответственно –0,28 и –0,38 отн. ед.

Таблица 19. **Положение ($10^{10}\ Q_i$, м), высота (h, отн. ед.) максимумов и ширина первого максимума на уровне единицы ($10^{10}\ \Delta Q_1$, м) кривой $S(Q)$ для приближений (I) и (II)**

Приближение	Q_1	ΔQ_1	Q_2	Q_3	h_1	h_2	h_3
I	1,76	0,51	3,19	4,74	1,94	1,17	1,14
II	2,44	1,08	4,34	6,47	1,11	1,06	1,05

Основные характеристики расчетных кривых парциальных и общего структурных факторов жидкого теллурида олова при 1079 К представлены в табл. 18 и 19.

Из рассмотрения графиков, приведенных на рис. 109, можно заключить, что угловые корреляции ассоциатов заметно влияют на структуру жидкого теллурида олова. Как видно из рис. 109, *а, б* для приближения, в котором эти корреляции не учитываются, парциальные структурные факторы $S_{Sn-Sn}(Q)$ и $S_{Te-Te}(Q)$ обнаруживают едва выраженные осцилляции относительно единицы во всем интервале значений волнового вектора в отличие от приближения параллельных угловых корреляций, где наблюдаются большие осцилляции на указанных характеристиках в области небольших значений Q, которые постепенно затухают при $Q \to \infty$. Наоборот, кривые $S_{Sn-Te}(Q)$ рис. 109, *в* для рассматриваемых двух приближений идентичны по форме, осциллируют около нуля и практически совпадают для всех Q, кроме области малых значений, где с уменьшением Q в случае параллельных угловых корреляций функция $S_{Sn-Te}(Q)$ начинает возрастать раньше по сравнению с вариантом, где эти корреляции не учитываются.

На рис. 110 представлен общий структурный фактор жидкого теллурида олова при температуре плавления, также рассчитанный в двух

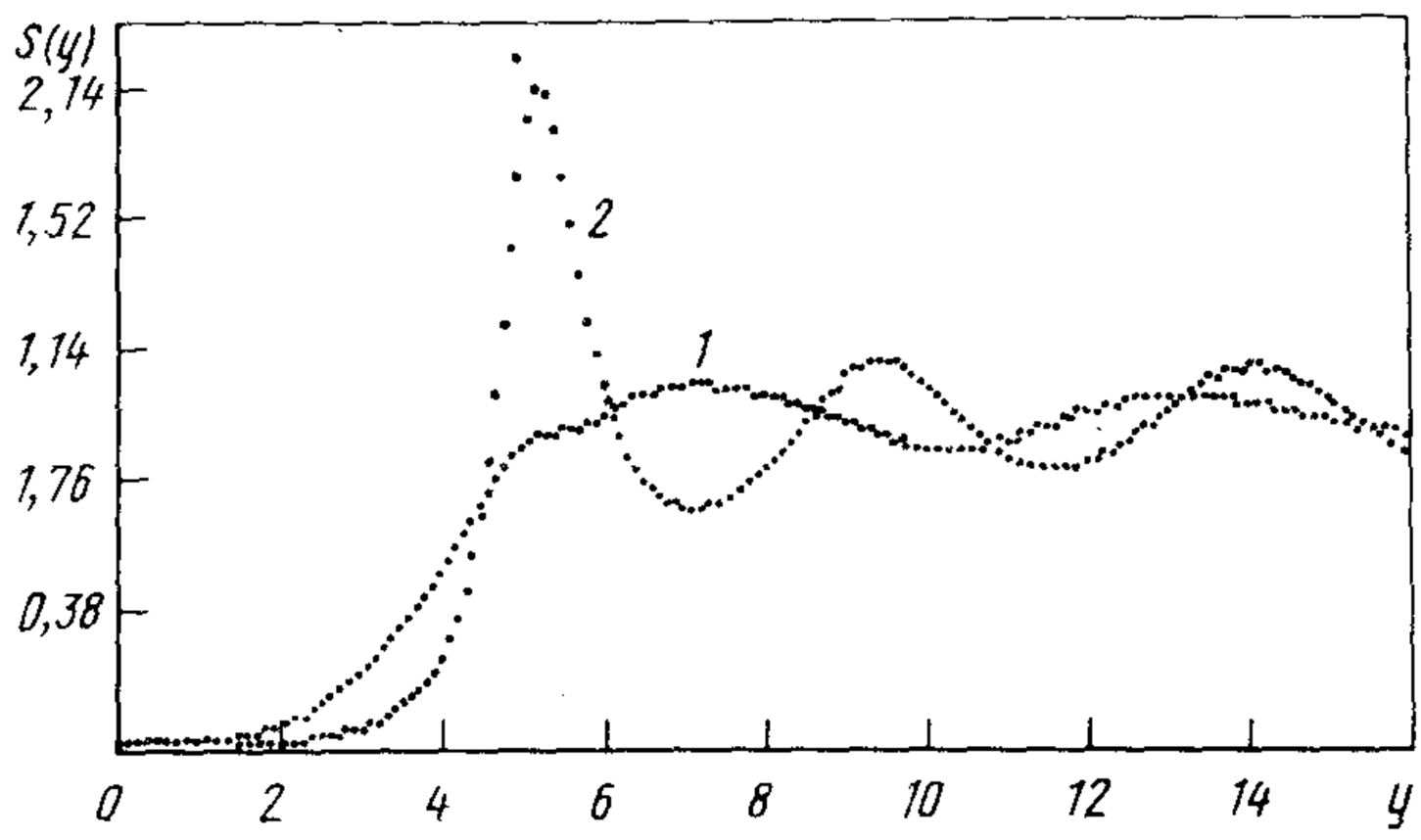


Рис. 110. Общий структурный фактор $S(y)$ жидкого теллурида олова при температуре плавления в функции волнового числа для модели тройной смеси твердых сфер Sn, Te и SbTe:
1 – и *2* – то же, что на рис. 109

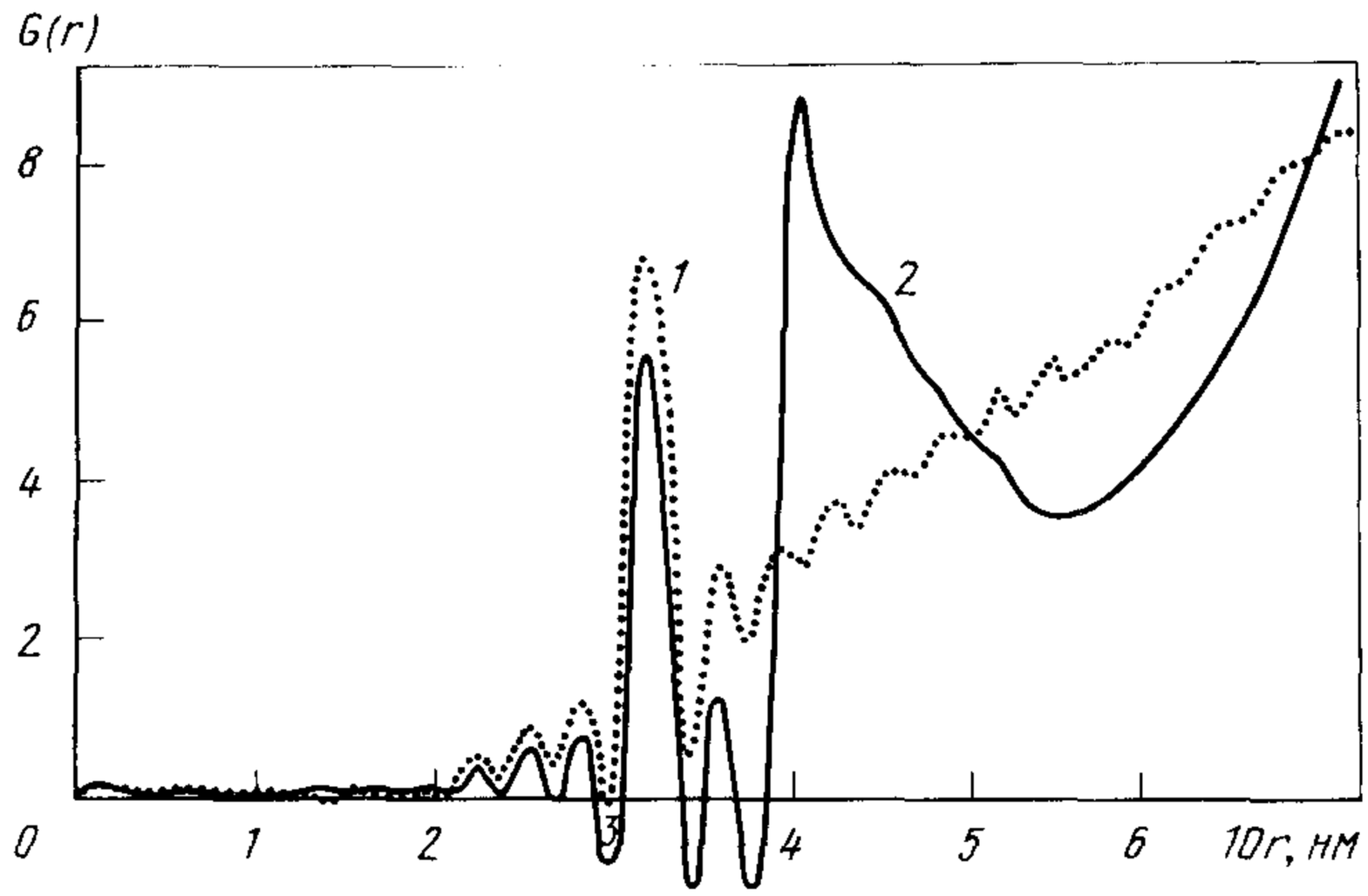


Рис. 111. Кривая радиального распределения атомной плотности в жидком теллуриде олова при его температуре плавления, рассчитанная по уравнению (IX. 203) для тройной смеси жестких сфер Sn, Te и SnTe (*1* и *2* – то же, что на рис. 109)

приближениях. Отсутствие необходимых данных по рассеянию γ-квантов либо нейтронов в жидком SnTe, не позволяет сопоставить результаты этих расчетов с экспериментом. Однако учитывая тот факт, что теллурид олова и высокотемпературная модификация теллурида германия кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl (структурный тип $B1$ [402]), а расплавы этих соединений в достаточной мере металлизированы [541], можно ожидать, что общий структурный фактор жидкого SnTe по характеру зависимости от Q аналогичен $S(Q)$ для расплавленного теллурида германия. В этой связи мы сопоставили результат нашего расчета с кривой общего структурного фактора расплава теллурида германия вблизи температуры плавления, полученной в работе [74]. Из качественного сравнения модельных зависимостей для SnTe и экспериментальной кривой для GeTe следует, что расчет без учета угловых корреляций расположения ассоциатов не адекватен эксперименту. Для приближения параллельной ориентации ассоциатов качественное различие между расчетной зависимостью $S(Q)$ для SnTe и аналогичной экспериментальной кривой для GeTe состоит в том, что первый пик с небольшой амплитудой, наблюдаемой на структурном факторе жидкого теллурида германия в области малых значений Q, не проявляется на указанной расчетной зависимости для жидкого теллурида олова. В остальном ход рассматриваемых кривых с изменением волнового вектора весьма сходен.

На рис. 111 приведены графики функций радиального распределения атомной плотности жидкого теллурида олова при температуре плавления для двух указанных выше приближений. Значения функции $G(r)$ находим интегрированием соотношения (IX. 203) по методу Филона [581].

На рис. 111 видно, что кривая *1*, рассчитанная без учета угловых корреляций между ассоциатами SnTe, после первого максимума не достигает оси абсцисс, а на кривой *2* первый максимум дискретен и отделен от второго промежутком, где $G(r) = 0$. Поскольку расплав соединения SnTe, по нашим оценкам, состоит преимущественно из ассоциатов SnTe, то его можно уподобить индивидуальной жидкости. Предположение о параллельной ориентации ассоциатов делает структуру более упорядоченной, что позволяет провести аналогию между кривой *2* на рис. 111 и радиальных распределением атомов твердого аморфного тела [508]. В этой связи дискретность первого пика на кривой *2* свидетельствует об ориентированном положении структурных единиц и означает, что их поступательные перемещения из одних равновесных положений в другие затруднены.

Неразрешимость первого пика, проявляющаяся на кривой *1*, наоборот, отражает тенденцию частиц жидкости к трансляционному движению, т.е. непрерывному взаимному перемещению из одной координационной сферы в другую [508]. Осцилляции, наблюдаемые на обеих модельных кривых рационального распределения структурных единиц в расплаве теллуриды олова, могут быть обусловлены эффектом обрыва структурного фактора $S(Q)$ при конечных значениях Q.

В табл. 20 указаны положения максимумов (10^{10} r_i, м) на кривой *2* (рис. 111) и площади под ними (10^{20} S_i, м^2) в сопоставлении с данными для жидкого теллурида германия, взятыми из работы [74].

Таблица 20. Параметры структуры расплава SnTe, полученные описанным методом в сопоставлении с экспериментальными данными для расплава Ge – Te

Вещество	T, К	r_1	r_2	r_3	S_1	S_2
GeTe	1003	2,7–2,8	4,00	4,3	2,3–2,5	9
SnTe	1079	3,16	3,95	–	1,5	10

Межатомное расстояние между атомами олова и теллура в твердом теллуриде олова, согласно работе [580] составляет $3{,}145 \cdot 10^{10}$ м.

Как видно из данных, приведенных в табл. 20, модель, описывающая расплав SnTe в виде тройной смеси твердых сфер Sn, Te и SnTe с учетом их параллельной ориентации приводит к вполне разумным результатам, хорошо коррелирующим с экспериментом для соединения аналога GeTe.

Глава X
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ РАВНОВЕСИЯМ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. Ограничивающие неравенства для термодинамических свойств растворов

Фазовые диаграммы бинарных систем хорошо изучены и поэтому могут быть использованы для оценки термодинамических свойств, например теплот и энтропий образования сплавов, химических потенциалов или коэффициентов активностей компонентов и т.п.

Расчет термодинамических свойств из данных по фазовой диаграмме относится к классу обратных задач термодинамики фазовых равновесий. При решении этой задачи полезно иметь в виду ряд ограничивающих неравенств, определяющих величину и знак термодинамических свойств растворов в системах различного типа.

Так в работе Ф. Зауэрвальда в соавторами (см. [117]) были сформулированы некоторые положения, которые, однако, носят эмпирический характер. Например, сплавы, имеющие диаграмму состояний эвтектического типа либо диаграмму с областью расслаивания в твердом или жидком состоянии, имеют, как правило, положительные энтропии и теплоты образования; отрицательные теплоты образования характерны для сплавов с промежуточными фазами. В ряде случаев можно обосновать подобные корреляционные связи, используя представления о парциальных мольных функциях гетерогенных смесей (см. гл. IV). Согласно работе [187], справедливы следующие положения:

1. Если в системе без промежуточных фаз область первичного твердого раствора на основе одного из компонентов пренебрежимо мала, то твердый раствор на основе второго компонента имеет положительную теплоту и энтропию образования, т.е.

$$h^{M\beta} \geqslant 0, \quad s^{M\beta} \geqslant 0. \tag{X. 1}$$

Это правило применимо к двойным системам с любым типом фазовых диаграмм с разрывом растворимости в твердом состоянии вблизи чистого компонента.

Для области составов, отвечающих первичной кристаллизации первого компонента, будем иметь

$$\bar{h}_1^{ML} + \Delta H^{\circ}_{m,\,1} \geqslant 0, \quad \bar{s}_1^{ML} + \Delta S^{\circ}_{m,\,1} \geqslant 0, \tag{X. 2}$$

где $\bar{h}_1^{ML}$ и $\bar{s}_1^{L}$ – парциальные мольные свойства образования жидкого сплава, принадлежащие кривой ликвидуса при симметричном способе нормировки.

2. В системах с вырожденной эвтектикой предельные значения интегральных функций жидкого сплава ограничены неравенствами:

$$h^{ML} \geqslant -(1 - x_2)\,\Delta H^{\circ}_{m,\,1}, \quad s^{ML} \geqslant -(1 - x_2)\,\Delta S^{\circ}_{m,\,1}, \tag{X. 3}$$

где нижний индекс *1* принадлежит более тугоплавкому компоненту.

Так как величина $(h^{ML} - T s^{ML})$ должна быть всегда отрицательной, то при температурах, лежащих выше температуры плавления первого компонента, для энтропии образования сплава можно записать более "жесткое" условие:

$$s^{ML} \geqslant -(1 - x_2)\,\Delta H^{\circ}_{m,\,1}/T. \qquad \text{(X. 4)}$$

Если интегральные функции образования сплава положительны, то неравенства (X. 3) и (X. 4) выполняются всегда, если же эти функции отрицательны, то неравенства (X. 3) и (X. 4) ограничивают их абсолютную величину.

Указанные неравенства можно обосновать для систем с незначительной областью твердых растворов вблизи первого компонента, у которых эвтектическая точка по составу несколько удалена от второго компонента, поскольку продолжение ветви первичной кристаллизации первого компонента за эвтектическую температуру приводит данную диаграмму состояний к только что рассмотренному виду.

3. В системе где положение эвтектической точки близко к центру, на оси концентраций с незначительной областью растворимости в твердом состоянии для обоих компонентов имеем

$$\begin{aligned} &h^{ML} \geqslant -(1 - x_2)\,\Delta H^{\circ}_{m,\,1}, \quad h^{ML} \geqslant -x_2\,\Delta H^{\circ}_{m,\,2}; \\ &s^{ML} \geqslant -(1 - x_2)\,\Delta H^{\circ}_{m,\,1}/T, \quad s^{ML} \geqslant -x_2\,\Delta H^{\circ}_{m,\,2}/T. \end{aligned} \qquad \text{(X. 5)}$$

Этим неравенством должны удовлетворять и термодинамические свойства системы с областью расслаивания в жидкой фазе и с перитектически плавящимся соединением.

Неравенство для энергии смешения раствора вида

$$(\partial^2 g^M/\partial x_i^2)_{T,\,p} \geqslant 0 \qquad \text{(X. 6)}$$

вытекает из обычной формулировки устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния. Абсолютное значение производной $[\partial^2 (g^M/RT)/\partial x_i^2]_{T,\,p}$ может служить мерой отклонения данного раствора от идеального поведения. Согласно работе [78], для раствора с незначительными отклонениями от закона Рауля должно соблюдаться неравенство вида

$$\left[\frac{\partial^2 (g^M/RT)}{\partial x_i^2}\right]_{T,\,p} > \frac{1}{2x_1 x_2}, \qquad \text{(X. 7)}$$

а для раствора с заметными отклонениями от идеального поведения неравенство

$$0 \leqslant \left[\frac{\partial^2 (g^M/RT)}{\partial x_i^2}\right]_{T,\,p} \leqslant \frac{1}{2x_1 x_2}. \qquad \text{(X. 8)}$$

В случае гетерогенной смеси выполняется условие

$$\left[\frac{\partial^2 (g^M/RT)}{\partial x_i^2}\right]_{T,\,p} < 0. \qquad \text{(X. 9)}$$

Концентрационный ход кривых $[\partial^2(g^M/RT)/\partial x_i^2]_{T,\,p} = f(x_i)$ в системах с различной степенью уклонения от идеального поведения схематически представлен на рис. 112.

В соответствии с выражением

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial^2 (g^M/RT)}{\partial x_i^2} \right]_{T,\,p} \right\} = - \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial^2 h^M}{\partial x_i^2} \right)_{T,\,p} \qquad \text{(X. 10)}$$

отрицательный температурный коэффициент величины $[\partial^2(g^M/RT)/\partial x_i^2]_{T,\,p}$ характеризует систему с отрицательной теплотой смешения ($h^M < 0$, $\partial^2 h^M/\partial x_i^2 > 0$); и наоборот, положительный температурный коэффициент – систему с положительной теплотой смешения ($h^M > 0$, $(\partial^2 h^M/\partial x_i^2) < 0$).

Из условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния вытекают также неравенства для производных парциальных мольных термодинамических функций смешения компонентов по их концентрации.

Согласно работам [32, 76], на основании неравенства (X. 9) записанного в следующей эквивалентной форме

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial \bar{h}_i^M}{\partial x_i}\right)_{T,\,p} - T\left(\frac{\partial \bar{S}_i^M}{\partial x_i}\right)_{T,\,p} > 0$$

имеем выражение

$$(\partial \bar{h}_i{}^M/\partial x_i)_{T,\,p} > T(\partial \bar{S}_i^M/\partial\ \ x_i). \qquad \text{(X. 11)}$$

Эти неравенства совместно с краевыми условиями

$$\lim_{x_i \to 1} \bar{h}_i^M \to 0, \qquad \text{(X. 12)}$$

$$\lim_{x_i \to 1} \bar{s}_i^M \to 0 \qquad \text{(X. 13)}$$

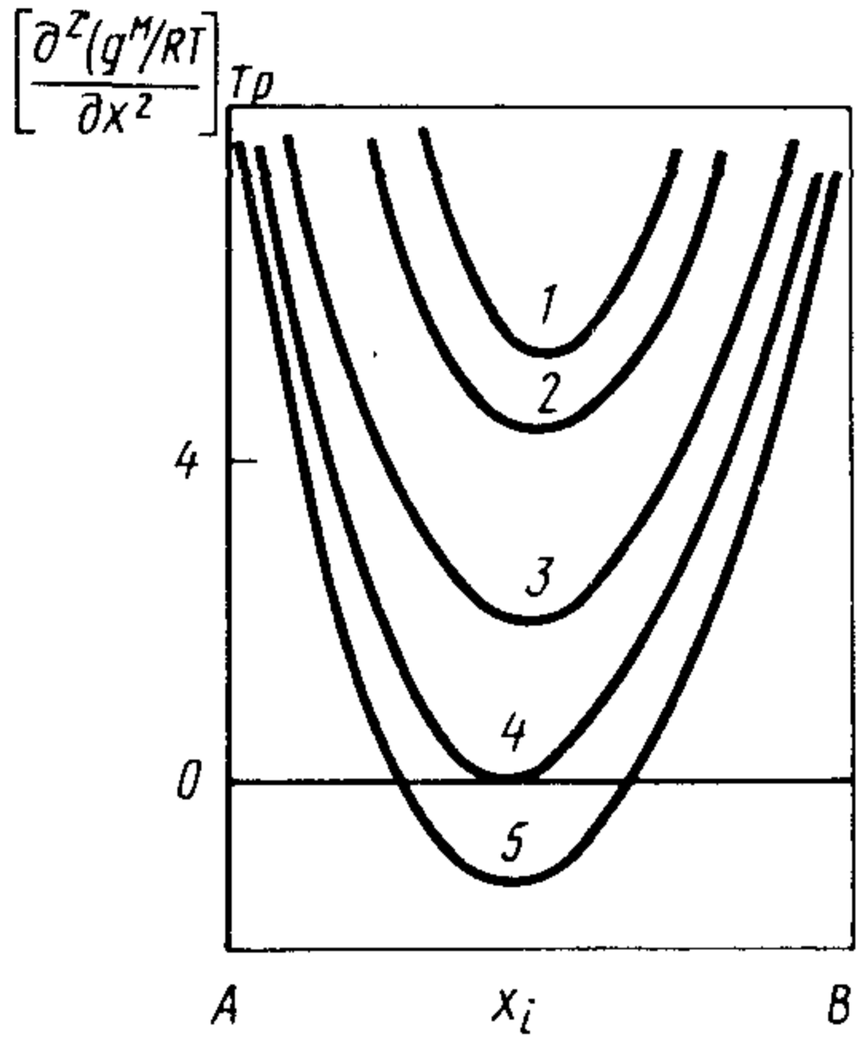


Рис. 112. Типичные схематические зависимости функции $\frac{1}{RT}\left(\frac{g^M/RT}{\partial x_i^2}\right)_{p,\,T}$ от мольной доли второго компонента:

1 – система с незначительными отклонениями от закона Рауля; *2* – идеальная смесь; *3* – система со значительными отклонениями от закона Рауля; *4* – система с критической точкой; *5* – гетерогенная система

приводят к следующим закономерностям для концентрационных зависимостей:

1. Кривая $\mu_i^M = f(x_i)$ находится полностью в области отрицательных значений и не может иметь экстремумов и точки перегиба с горизонтальной касательной.

2. Кривая $T\bar{S}_i^M = f(x_i)$ расположена всегда выше кривой $\bar{H}_i^M = f(x_i)$ и, следовательно, указанные кривые не могут пересекаться или соприкасаться, но могут иметь экстремумы, которые должны удовлетворять определенным требованиям.

Так, экстремумы, наблюдаемые одновременно на обеих кривых, обязательно должны принадлежать к одному и тому же типу (либо к максимуму, либо к минимуму); этим экстремумам должны отвечать разные составы; наконец, максимум (минимум) на кривой $T\bar{S}_i^M = f(x_i)$ должен быть сдвинут в сторону меньшего (большего) значения мольной доли x_i по сравнению с положением аналогичного экстремума на кривой $\bar{H}_i^M = f(x_i)$.

Вытекающие из условий устойчивости интегральные ограничивающие неравенства для коэффициентов активности или активностей компонентов, согласно работе [249], можно записать в виде

$$a_i = \gamma_i x_i \leqslant 1. \qquad \text{(X. 14)}$$

Из этой формулы и соотношения (IV. 135) вытекает, согласно работе [77], известное соотношение

$$g^M \leqslant 0, \qquad \text{(X. 15)}$$

а из выражений (X. 14) и (IV. 136) неравенство вида:

$$g^M \leqslant -RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i. \qquad \text{(X. 16)}$$

Максимум предельного значения g^E достигается в эквимолярной точке, где g^E определяется выражением [77]:

$$g^E \leqslant -RT \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = RT \ln n. \qquad \text{(X. 17)}$$

Приведенные ограничивающие неравенства в основном полезны как качественные критерии при анализе корректности получаемых зависимостей термодинамических свойств растворов и практически содержат мало дополнительной информации при расчете термодинамических функций растворов из фазовых диаграмм.

2. Корректный подход к решению обратной задачи

Термодинамические свойства фаз однозначно рассчитывают аналитически, опираясь на фазовую диаграмму и привлекая при этом определенный объем дополнительной информации. Такая постановка обратной задачи является термодинамически корректной, так как при этом нет необходимости в модельном описании термодинамических свойств. Указанный способ расчета термодинамических свойств сплавов применяли ранее в работах [582 – 588].

Представим некоторые полезные расчетные формулы.

В бинарных системах без промежуточных фаз значения избыточных химических потенциалов компонентов вдоль кривых моновариантного равновесия $S \rightleftharpoons L$ можно рассчитать, опираясь на фазовую диаграмму, с помощью следующего интегрального соотношения

$$\mu_i^{ES}(T, x_i^S) = RT \ln (x_i^L / x_i^S) - \Delta S^{\circ}_{i,m} (T - T^{\circ}_{m,i}) + \\ + \Delta c^{\circ}_{p,i} [T - T^{\circ}_{m,i} - T \ln (T/T^{\circ}_{m,i})] + \mu_i^{EL}(T, x_i^L). \qquad \text{(X. 18)}$$

Из рассмотрения уравнения (X. 18) можно заключить, что при протяженных областях твердых растворов избыточные химические потенциалы компонентов в какой-либо из фаз можно рассчитать только при условии, если известны избыточные термодинамические функции для другой фазы.

Если растворимость в твердом состоянии пренебрежимо мала, то соотношение (X. 18) преобразуется к виду:

$$\mu_i^{EL}(T, x_i^L) = \Delta S^{\circ}_{m,i} (T - T^{\circ}_{m,i}) - RT \ln (x_i^L / x_i^S) - \\ - \Delta c^{\circ}_{p,i} [T - T^{\circ}_{m,i} - T \ln (T/T^{\circ}_{m,i})] \qquad \text{(X. 19)}$$

и, следовательно, для проведения расчетов μ_i^{EL} первично кристаллизующегося компонента i можно обойтись справочной информацией, относящейся к чистому i-тому компоненту.

Из выражений (X. 18) и (X. 19) с учетом соотношений типа $RT \ln \gamma_i = \mu_i^E$ и $a_i = \gamma_i x_i$ можно проанализировать температурно-концентрационную зависимость активностей компонентов вдоль фазовых границ в системах без промежуточных фаз.

Получим теперь более общие формулы, пригодные для расчета этих величин и в системах, где образуются промежуточные фазы с областями гомогенности любой протяженности.

Выражение для полного дифференциала логарифма активности i-того компонента в двухкомпонентом растворе запишем в виде:

$$\mathrm{d} \ln a_i = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x}\right)_{T,p} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,x_i} \mathrm{d}T. \qquad \text{(X. 20)}$$

Отсюда вдоль линии моновариантного равновесия будем иметь:

$$\frac{\mathrm{d} \ln a_i}{\mathrm{d}x} = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,x} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p. \qquad \text{(X. 21)}$$

В соответствии с дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса для двухкомпонентной двухфазной системы справедливы равенства (см. работу [117]):

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{T,p} = \frac{x_2^{\alpha} Q^{\alpha \to \beta} (\partial T/\partial x_2)^{\alpha}_p}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) R T^2}, \qquad \text{(X. 22)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{T,p} = \frac{x_1^{\alpha} Q^{\alpha \to \beta} (\partial T/\partial x_2)^{\alpha}_p}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) R T^2}. \qquad \text{(X. 23)}$$

В то же время, согласно известному термодинамическому соотношению (см. гл. IV), имеем:

$$(\partial \ln a_i/\partial T)^{\alpha}_{p,\, x_i} = -h_i^{M\alpha}/RT^2. \qquad \text{(X. 24)}$$

После подстановки выражений (X. 24) и (X. 22) или (X. 23) в (X. 21) получим соответственно:

$$\frac{\mathrm{d} \ln a_1}{\mathrm{d} x_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{p} \left[\frac{x_2^{\alpha} Q^{\alpha\to\beta} - (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) h_1^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2}\right], \qquad \text{(X. 25)}$$

$$\frac{\mathrm{d} \ln a_2}{\mathrm{d} x_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{p} \left[-\frac{x_1^{\alpha} Q^{\alpha\to\beta} + (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) \bar{h}_2^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2}\right]. \qquad \text{(X. 26)}$$

Представим теперь выражение, стоящее в числителе второго сомножителя в формулах (X. 25) и (X. 26), через интегральные свойства сосуществующих фаз, которые легко определяются на опыте.

Записав формулу для $Q^{\alpha\to\beta}$ в раскрытом виде (см. гл. II)

$$Q^{\alpha\to\beta} = H^{\beta} - H^{\alpha} - (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha})\left(\frac{\partial H}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{T,\, p}, \qquad \text{(X. 27)}$$

где H — энтальпия фазы в расчете на 1 моль, после несложных преобразований получим:

$$x_2^{\alpha} Q^{\alpha\to\beta} = x_2^{\alpha} \Delta H_f^{\beta} - x_2^{\beta} h^{M\alpha} + (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) \bar{h}_1^{M\alpha}, \qquad \text{(X. 28)}$$

$$x_1^{\alpha} Q^{\alpha\to\beta} = x_1^{\alpha} \Delta H_f^{\beta} - x_1^{\beta} h^{M\alpha} + (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) \bar{h}_2^{M\alpha}. \qquad \text{(X. 29)}$$

После подстановки соотношений (X. 28) и (X. 29) в уравнения (X. 25) и (X. 26) соответственно получим окончательно

$$\frac{\mathrm{d} \ln a_1}{\mathrm{d} x_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{p} \left\{\frac{x_2^{\alpha} \Delta H_f^{\beta} - x_2^{\beta} h^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2}\right\}, \qquad \text{(X. 30)}$$

$$\frac{\mathrm{d} \ln a_2}{\mathrm{d} x_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^{\alpha}_{p} \left\{-\frac{x_1^{\alpha} \Delta H_f^{\beta} - x_1^{\beta} h^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2}\right\}, \qquad \text{(X. 31)}$$

где ΔH_f^{β} — энтальпия образования β-фазы из чистых компонентов, находящихся в агрегатном состоянии α при температуре равновесия.

Проинтегрируем выражения (X. 30) и (X. 31) вдоль фазовой границы от начальной точки с известным значением a_i' до какой-либо точки с координатами (x_i, T_i). В результате можем записать:

$$\ln a_1 = \ln a_1' + \int_{x_2'^{\alpha}}^{x_2^{\alpha}} \frac{x_2^{\alpha} \Delta H_f - x_2^{\beta} h^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^{\alpha} \mathrm{d} x_2^{\alpha} \qquad \text{(X. 32)}$$

или

$$\ln a_2 = \ln a_2' - \int_{x_2'^{\alpha}}^{x_2^{\alpha}} \frac{x_1^{\alpha} \Delta H_f^{\beta} - x_1^{\beta} h^{M\alpha}}{(x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)^{\alpha}_{p} \mathrm{d} x_2^{\alpha}. \qquad \text{(X. 33)}$$

К аналогичному результату можно прийти, используя аппарат парциальных мольных функций гетерогенных смесей (см. работу [187]).

Проанализируем полученные соотношения (X. 32) и (X. 33). Ясно, что при введении в расчет, помимо данных о фазовой диаграмме ($\mathrm{d}\,T/\mathrm{d}\,x$, T, x^{α} и x^{β}), значений ΔH_f^{β} и $\Delta h^{M\alpha}$ задача определения функции активности компонентов решается однозначно (см. [248]).

Приведение активностей компонентов к изотерме T^* с использованием данных фазовой диаграммы, согласно работе [582], можно осуществить с помощью следующего уравнения

$$RT^*\left(\frac{\partial \ln a_1^L}{\partial x_2}\right)_{T^*,\,p,\,x_2} = \frac{T^*}{T}\left(\frac{\partial \mu_1^{ML}}{\partial x_2}\right)_{T,\,p,\,x_2} + \left(\frac{\partial h^{ML}}{\partial x_2}\right)_{p,\,x_2}\left(1 - \frac{T^*}{T}\right), \qquad \text{(X. 34)}$$

где величина $(\partial \mu_1^{ML}/\partial x_2)_{T,\,p,\,x_2}$ определяется выражением (X. 22) с учетом формулы (X. 28). Численные значения a_1^L при температуре T^* в интервале составов от $x_2 = 0$, где производная $(\partial \mu_1^{ML}/\partial x_2)_{T,\,p,\,x_2}$ имеет значение $-RT^*$, до определенного значения x_2 находят графическим интегрированием путем построения зависимости функции $(\partial \mu_1^{ML}/\partial x_2)_{T,\,p,\,x_2}$ от мольной доли x_2.

На основе изобарических данных по фазовым равновесиям в бинарной системе эвтектического типа и экспериментальных данных по теплотам смешения растворов при температуре T^* можно рассчитать их избыточные термодинамические функции смешения g^E и S^E, используя следующие интегральные соотношения, полученные в работе [588].

1. При малой взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии

$$\bar{s}_A^{ML}(x_B, T^*) = [\bar{h}_A^{EL}(x_B, T) + \Delta H^{\circ}_{m,\,A}(T)]/T + \int_{T^{\circ}_{m,\,A}}^{T^*}[c^{EL}_{p,\,A}(x_B, T)/T]\,\mathrm{d}\,T + \int_{T}^{T^{\circ}_{m,\,A}}[\Delta c^{\circ}_{p,\,A}(T)/T]\,\mathrm{d}\,T - \Delta H^{\circ}_{m,\,A}(T^{\circ}_{m,\,A})/T^{\circ}_{m,\,A}, \qquad \text{(X. 35)}$$

где $x_B^L \leqslant x^L_{B(e)}$;

$$\bar{s}_B^{ML}(x'_B, T^*) = [\bar{h}_B^{EL}(x'_B, T) + \Delta H^{\circ}_{m,\,B}(T)]/T + \int_{T^{\circ}_{m,\,B}}^{T^*}[c^{EL}_{p,\,B}(T)/T]\,\mathrm{d}\,T + \int_{T}^{T^{\circ}_{m,\,B}}[\Delta c^{\circ}_{p,\,B}(T)/T]\,\mathrm{d}\,T - \Delta H^{\circ}_{m,\,B}(T^{\circ}_{m,\,B})/T^{\circ}_{m,\,B}, \qquad \text{(X. 36)}$$

где $x_B^{\prime L} \geqslant x^L_{B(e)}$.

Значения $\bar{s}_B^{ML}(x, T^{\ni})$ при $x_B^L \leqslant x^L_{B(e)}$ и $\bar{s}_A^{ML}(x, T^{\ni})$ при $x_B^{\prime L} \geqslant x^L_{B(e)}$ можно рассчитать при помощи уравнения Гиббса – Дюгема вида:

$$\bar{s}_B^{ML}(x, T^*) = \bar{s}_B^{ML}(x_{B(e)}) - \int_{\bar{s}_A^{ML}(x_{B(e)})}^{\bar{s}_A^{ML}(x_B)} (1 - x_B)\, x_B^{-1}\, \mathrm{d}\, \bar{s}_A^{ML}(x_B), \quad (X.37)$$

$$\bar{s}_A^{ML}(x, T^*) = \bar{s}_A^{ML}(x_{B(e)}) - \int_{\bar{s}_B^{ML}(x_{B(e)})}^{\bar{s}_B^{ML}(x'_B)} (1 - x'_B)^{-1}\, x'_B\, \mathrm{d}\, \bar{s}_B^{ML}(x'_B). \quad (X.38)$$

Избыточную энтропию бинарного раствора $A - B$ при температуре T^* можно определить по уравнению

$$s^{EL}(x, T^*) = (1 - x_B^L)\, \bar{s}_A^{ML}(x, T^*) + x_B^L\, \bar{s}_B^{ML}(x, T^*) + R\,[(1 - x_B^L) \ln (1 - x_B^L) + x_B^L \ln x_B^L]. \quad (X.39)$$

2. При значительной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии уравнения, позволяющие рассчитать парциальные мольные энтропии смешения компонентов A и B в жидком растворе, по форме записи отличаются от соотношений вида (X. 35) или (X. 36) лишь дополнительными слагаемыми $-R \ln (1 - x_B^S)$ и $-R \ln x_B^S$ соответственно. Дальнейшая обработка результатов с целью оценки величины $s^{EL}(T^*)$ в данном случае аналогична той, которая была рассмотрена в первом варианте.

Для расчета величины $g^{EL}(T^*)$ в обоих случаях можно воспользоваться известным термодинамическим соотношением

$$g^{EL} = h^{EL} - T s^{EL}. \quad (X.40)$$

Величины избыточных парциальных мольных энтальпий и энтропий смешения компонентов в бинарном расплаве эвтектического состава для систем с пренебрежимо малой растворимостью компонентов в твердом состоянии, согласно работе [589], можно оценить из наклона кривых ликвидуса и свойств чистых компонентов с помощью выражений вида:

$$(\bar{h}_1^{EL})_e = [k_2/(x_1 k_1 + x_1 k_2)]\, \Delta h_e^{S\to L} - \Delta H^{\circ}_{m,1}(T^{\circ}_{m,1}) + \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,1}} \Delta c_{p,1}^{\circ(S\to L)}\, \mathrm{d}\, T; \quad (X.41)$$

$$(\bar{h}_2^{EL})_e = [k_1/(x_2 k_1 + x_2 k_2)]\, \Delta h_e^{S\to L} - \Delta H^{\circ}_{m,2}(T^{\circ}_{m,2}) + \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,2}} \Delta c_{p,2}^{\circ(S\to L)}\, \mathrm{d}\, T; \quad (X.42)$$

$$(\bar{s}_1^{EL})_e = [k_2/(x_1 k_1 + x_2 k_2)]\, \Delta s_e^{S\to L} -$$

$$- \Delta S^{\circ}_{m,\,1}(T^{\circ}_{m,\,1}) + \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,\,1}} \Delta c_{p,\,1}^{\circ(S\to L)}\, \mathrm{d}\,T; \qquad \text{(X. 43)}$$

$$(\bar{s}_2^{EL})_e = [k_1/(x_2\,k_1 + x_2\,k_2)]\,\Delta s_e^{S\to L} -$$

$$- \Delta S^{\circ}_{m,\,2}(T^{\circ}_{m,\,2}) + \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,\,2}} \Delta c_{p,\,2}^{\circ(S\to L)}\, \mathrm{d}\,T, \qquad \text{(X. 44)}$$

где $k_i = (\partial T/\partial x_i)_{p,\,x_{B(e)}}$, $\Delta h_e^{S\to L}$ и $\Delta s_e^{S\to L}$ — интегральные мольные теплота и энтропия плавления эвтектического сплава соответственно.

Величины $\Delta h_e^{S\to L}$ и $\Delta s_e^{S\to L}$ можно рассчитать несколькими способами, используя различную термодинамическую информацию, с помощью соотношений, полученных в работах [122, 124, 326, 590]. Знак $\Delta s_e^{S\to L}$, в соответствии с уравнением (II. 404), полностью определяется разностью тангенсов углов наклона k_1 и k_2. В частности, нетрудно убедиться, что для эвтектического превращения величина $\Delta s_e^{S\to L}$ должна быть отрицательной.

В заключение рассмотрим способ расчета теплот и энтропий плавления чистых компонентов на основе фазовой диаграммы. Раскрыв выражение для химических потенциалов компонентов в условии химического равновесия $\mu_i^S = \mu_i^L$, можно записать приближенное равенство:

$$\mu_i^{\circ S} - \mu_i^{\circ L} = \Delta S^{\circ}_{m,\,i}(T - T^{\circ}_{m,\,i}) =$$

$$= RT \ln [x_i^L\ \gamma_i^L / x_i^S\ \gamma_i^S]. \qquad \text{(X. 45)}$$

При незначительной растворимости в твердой фазе активность a_i^S можно принять равной единице. Подставляя выражение $\mu_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i$ в уравнение (X. 45), получим

$$\ln (x_i^L)_{\text{нас}} = -(\Delta \bar{h}_i^{S\to L}/RT) + (1/R)(\Delta \bar{s}_i^{S\to L}), \qquad \text{(X. 46)}$$

$$\Delta \bar{h}_i^{S\to L} = \Delta H^{\circ}_{m,\,i} + \bar{h}_i^{EL}(x_i, T), \qquad \text{(X. 47)}$$

$$\Delta \bar{s}_i^{S\to L} = \Delta S^{\circ}_{m,\,i} + \bar{s}_i^{EL}(x_i, T), \qquad \text{(X. 48)}$$

где $\Delta \bar{h}_i^{S\to L}$ и $\Delta \bar{s}_i^{S\to L}$ — предельные парциальные мольные теплота и энтропия растворения твердого i-того компонента.

Из уравнения (X. 46) следует, что предельную мольную теплоту растворения i-того вещества можно определить по тангенсу угла наклона прямой $\ln (x_i^L)_{\text{нас}} = f(1/T_{\text{лик}})$, если величины $\Delta \bar{h}_i^{S\to L}$ и $\Delta \bar{s}_i^{S\to L}$ не зависят от T и x_i, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат при $1/T_{\text{лик}} = 0$, вычислить $\Delta \bar{s}_i^{S\to L}$. Далее, зная теплоту и энтропию плавления i-того компонента, по формулам (X. 47) и (X. 48) легко рассчитать парциальную мольную энтальпию смешения и избыточную парциальную мольную энтропию смешения i-того вещества в жидкой фазе.

Прямолинейнея зависимость $\ln (x_i^L)_{\text{нас}}$ $1/T_{\text{лик}}$ наблюдается только при низких концентрациях x_i^L, т.е. при очень больших разбавлениях

[< 2 % (ат.)] [591], когда $\bar{h}_i^{EL} \to 0$ и $\bar{s}_i^{EL} \to 0$. Это означает, что допущение о независимости $\Delta \bar{h}_i^{S \to L}$ и $\Delta \bar{s}_i^{S \to L}$ от температуры и концентрации не является строгим. Поэтому данный способ позволяет рассчитывать величины $\Delta \bar{h}_i^{S \to L}$ и $\Delta \bar{s}_i^{S \to L}$ только при значительных разведениях раствора ($x_{\text{нас}}^L \to 0$) вблизи чистых компонентов.

В этом случае реализуются приближенные равенства:

$$\Delta \bar{h}_i^{S \to L} \approx \Delta H_{m,\,i}^{\circ}, \quad \Delta \bar{s}_i^{S \to L} \approx \Delta S_{m,\,i}$$

и, следовательно, по тангенсу угла наклона прямой $\ln (x_i^L)_{\text{нас}} = f(1/T_{\text{лик}})$ фактически определяют теплоту плавления i-того компонента.

3. Компьютерное решение некорректно поставленной обратной задачи

Рассмотрим подход к решению обратной задачи, связанный с привлечением модельного описания термодинамических свойств растворов.

Результаты исследований зависимости термодинамических свойств фаз от параметров состояния, необходимые для корректного решения обратной задачи, как правило, весьма ограничены и недостаточно надежны. В то же время фазовые диаграммы, особенно двойных конденсированных систем, изучены значительно более широко [358] и поэтому целесообразно использовать их как основной источник информации при компьютерном решении обратной задачи. Суть обратной задачи вытекает непосредственно из взаимосвязи кривых моновариантного равновесия с характером зависимости энергии Гиббса каждой из сосуществующих фаз от параметров состояния системы.

Непосредственно из диаграммы при каждой температуре нам известны только координаты точек сопряженных фаз на линиях моновариантных равновесий которые, согласно выражению (III. 23), определяются из следующего соотношения:

$$x^{\alpha} - x^{\beta} = \frac{G^{\beta} - G^{\alpha}}{(\partial G/\partial x)_{T,\ p}}. \qquad \text{(X. 49)}$$

Анализируя это выражение, следует согласиться с мнением, высказанным И.Л. Аптекарем и Д.С. Каменецкой [592] относительно множественности решения обратной задачи, поскольку с математической точки зрения очевидно, что равенство (X. 49) в принципе может выполняться при различных значениях G^{α} и G^{β}. Такие задачи считают некорректно поставленными [407, 593]. По определению, задача называется корректно поставленной (по Ж. Адемару), если ее решение существует, единственно и устойчиво по входным данным. Задача, не удовлетворяющая хотя бы одному из перечисленных требований, называется некорректно поставленной. У рассматриваемой задачи существуют два аспекта некорректности: а) чисто математический и термодинамический. Математическая или стохастическая неопределенность решения связана с его неустойчивостью по отношению к незначитель-

ным колебаниям во входной информации и преодолевается введением дополнительных данных относительно решения [407, 594, 595].

Термодинамическая или детерминированная некорректность связана с априорным незнанием истинной модели раствора и соответственно с неоднозначностью решения. В этой связи недостаточная термодинамическая обусловленность обратной задачи без введения дополнительной информации не может быть преодолена в принципе. Указанные обстоятельства способствовали формированию достаточно пессимистических взглядов на возможность успешного компьютерного решения обратной задачи с привлечением различных моделей растворов [313, 596, 597], а получаемые в ряде работ положительные результаты оценивались как "информационный шум". Следует, однако, отметить, что с созданием эффективных методов решения некорректных обратных задач на основе теории регуляризации, предложенной акад. А.Н. Тихоновым, открылась возможность их достаточно надежного решения, и эта возможность в настоящее время широко используется в ряде таких областей, как радиофизика, медицинская электроника и даже астрофизика [177]. В этом отношении в термодинамике гетерогенных равновесий неметилось определенное отставание. Это обстоятельство объясняется тем, что за последние годы рассматриваемая задача не ставилась как некорректная с привлечением для ее решения метода регуляризации. В работах Г.Ф. Воронина [248, 598 – 601] показано, что обратная задача может быть поставлена термодинамически корректно, если наряду с фазовой диаграммой используют такую термодинамическую информацию, которая приводит к однозначному решению с использованием строгих термодинамических соотношений. Ясно, что при таком подходе можно обойтись без привлечения модельных описаний раствора, поскольку задача, по-существу, выходит за рамки класса обратных задач, так как долевое участие данных по фазовой диаграмме становится эквивалентным привлекаемой термодинамической информации (например, данных по теплотам смешения). В итоге такой метод использования фазовой диаграммы для расчетов термодинамических свойств можно рассматривать как частный случай взаимного согласования всей вводимой в расчет информации (включая данные по фазовой диаграмме).

Вариант полного взаимного согласования термодинамических свойств растворов и данных по фазовым равновесиям был рассмотрен и на ряде примеров проиллюстрирован в работах [602 – 606]. Очевидно, что указанный подход требует достаточно обширной термодинамической информации, которой мы зачастую не располагаем. Поэтому значительный интерес представляет развитие методов оценки термодинамических свойств растворов на основе данных по фазовым равновесиям при такой постановке обратной задачи, когда основным источником информации остается все же фазовая диаграмма. В предыдущем разделе были представлены аналитические соотношения для расчета термодинамических свойств растворов на основе данных о фазовых равновесиях

с привлечением дополнительной информации, обеспечивающей однозначное решение.

Проанализируем соотношения (X. 32) и (X. 33) с точки зрения надежности компьютерного решения обратной задачи при использовании модельного описания термодинамических свойств. Активности компонентов в этом случае рассчитывают через параметрическое представление a_i. Неизвестные коэффициенты в этих уравнениях находят, добиваясь согласия расчетных и экспериментальных значений откликов, связанных с диаграммой состояний. Как следует из уравнений (X. 32) и (X. 33) значение ΔH_f^S закладывают в расчет в виде известной константы, а функции h^M и $(\partial T/\partial x)_p$ рассчитывают при помощи найденных параметров приближенно и, притом, с различной степенью достоверности. Надежность оценки производной $(\partial T/\partial x)_p$ наглядно контролируется, так как диаграмма состояний дает прямой экспериментальный отклик в виде температур моновариантного равновесия. Что касается функции h^M, то на основе фазовой диаграммы ее можно прогнозировать через косвенный экспериментальный отклик, но без включения дополнительной информации в условия обратной задачи, как было показано в работах [597, 599 – 601], результат получается неоднозначным. Таким образом, расчет активностей компонентов при некорректном способе решения обратной задачи, в принципе, не гарантирует строгого результата.

Тем не менее во многих работах, решая обратную задачу без использования дополнительной термодинамической информации авторы отмечают хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений a_i в металлических и полупроводниковых системах с разным типом межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, это обстоятельство связано с пренебрежимо малой зависимостью a_i от температуры в указанных системах. Рассмотрим кратко этот вопрос. Температурная зависимость i-того компонента в двухкомпонентном конденсированном растворе (см. гл. IV) в общем случае описывается уравнением (X. 24).

Для большинства металлических и полупроводниковых систем величина $\overline{h}_i^M(T)$, по крайней мере для областей, обогащенных i-тым компонентом, на несколько порядков меньше значения RT^2, т.е. отношение $h_i^M(T)/RT^2$ пренебрежимо мало, а, значит, на этих концентрационных участках соблюдается приближенное равенство

$$(\partial \ln a_i/\partial T)_{p,\, x_i} \approx 0. \qquad \text{(X. 50)}$$

Пренебрегая вкладом производной $(\partial \ln a_i/\partial T)^L_{p,\, x_i}$, изменение активности a_i вдоль линии ликвидуса, как следует из выражений (X. 22) и (X. 23), можно рассчитать по формуле

$$\ln a_i^L = \ln a_i'^L + \int_{x_i'^L}^{x_i^L} \frac{(1 - x_i)\, Q^{L\to S}}{(x_i^S - x_i^L)\, R\, T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^L_p \mathrm{d}\, x_i^L , \qquad \text{(X. 51)}$$

где величина $Q^{L\to S}$ [см. уравнение (II. 388)] определяется из соотношений

$$Q^{L\to S} = \sum_{i=1}^{k} x_i^S [\Delta h_i^{o(L\to S)} - RT^2 (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i}^S ,$$

$$RT^2 (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,\, x_i} = h_i^{ES}. \qquad \text{(X. 52)}$$

Отсюда следует, что если соблюдается равенство (X. 50) также и для твердой фазы, что вполне реально, то неточное прогнозирование функции h^M несущественно сказывается на значениях активностей компонентов в системе. Этим, по-видимому, объясняется успешное прогнозирование активностей компонентов на основе фазовых диаграмм различного типа, проиллюстрированное в ранних работах Р. Хискеса и В. Тиллера, М. Рао, Х. Оонка и других авторов. Что касается результатов прогнозирования функций теплот и энтропий смешения растворов на основе фазовых диаграмм, то решение, получаемое некорректным путем, т.е. без использования априорной информации, зачастую лишено реального физического содержания (не совпадает с экспериментальными данными не только по абсолютной величине, но и по знаку). Кроме того, практически всегда наблюдается большая чувствительность такого решения к незначительным ошибкам в исходных данных.

Рассмотренная выше возможность использования лишь фазовых диаграмм для оценки термодинамических свойств растворов (на основе их модельного описания) наглядно показывает несостоятельность такого подхода. Полученные в ряде работ положительные результаты следует расценивать только как случайные.

Рассмотрим способы компьютерного решения рассматриваемой некорректной обратной задачи, связанного с перебором различных моделей раствора и выбором той модели, которая удовлетворяет специально введенным нами критериям оценки качества решения.

При решении обратной задачи с использованием данных по фазовым равновесиям в качестве экспериментального отклика могут служить различные свойства: температура моновариантного равновесия, логарифм отношения активностей компонентов $RT \ln (\gamma_i^\alpha / \gamma_i^\beta)$ и др.

Из указанных прямых откликов наиболее простой – температура моновариантного равновесия, которую непосредственно измеряют на опыте, тогда как значения других откликов являются определенной комбинацией данных по моновариантным равновесиям T, x_i^α, x_i^β и термодинамическим свойствам чистых компонентов и промежуточных фаз. Температура моновариантного равновесия как прямой экспериментальный отклик обнаруживает незначительные преимущества перед сложным откликом на основе коэффициентов активностей компонетов, поскольку оценка дисперсии сложного отклика – не вполне строгая процедура.

Функция цели является критерием, позволяющим сравнивать экспериментально измеренные и рассчитанные по модели значения откликов. Если измеренные отклики независимы один от другого и известен закон распределения ошибок, то среди различных методов математической статистики наиболее обоснованный вид критерия оптималь-

ности оценок параметров модели дает принцип максимального правдоподобия (см. [117]).

В соответствии с двумя предельными законами распределения ошибок (гауссовским и лапласовским) этот принцип приводит либо к функционалу для метода наименьших квадратов (МНК) вида

$$SQ = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i^2 , \qquad (X.53)$$

либо к критерию для метода наименьших модулей (МНМ) вида

$$SQ = \sum_{i=1}^{N} |\epsilon_i| . \qquad (X.54)$$

Здесь невязка экспериментальных и расчетных значений отклика равна

$$\epsilon_i = f(x_i^{э}, \vec{g}_{nm}) = y_i^{э} - y_i^{р} , \qquad (X.55)$$

где $\vec{g}_{nm}$ – вектор неизвестных параметров.

Решая обратную задачу при использовании параметрического описания термодинамических свойств раствора, правомерно использовать любой из представленных выше критериев оптимальности оценок параметров, поскольку, согласно работе [607], нельзя однозначно ответить на вопрос, какой из двух предельных законов распределения ошибок гауссовский или лапласовский – лучше описывает эмпирическое распределение. Минимальность сумм (X. 53) и (X. 54) считается критерием наилучшего решения. Однако, как показывает практика многочисленных машинных расчетов, определение неизвестных параметров, входящих в уравнение модели, из условия минимума целевой функции приводит к таким оценкам, что на основе найденных коэффициентов нельзя с гарантией предсказать не только абсолютные значения, но и знак величин избыточных теплот и энтропий смешения при образовании растворов. Попытки улучшить оценку значений параметров на основе взвешенного варианта МНК, где минимизируемый функционал имеет вид

$$SQ = \sum_{i} \epsilon_i^2 / \sigma_i^2 , \qquad (X.56)$$

где σ_i^2 – дисперсия невязки для i-той точки, определяемая равенством

$$\sigma_i^2 = \sigma_{y_i}^2 + \sum_{x=1}^{k} \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial y^{р}}{\partial x}\right)_i^2 , \qquad (X.57)$$

где x – экспериментальное свойство, входящее в уравнение модели, описывающей функцию отклика y, также не приводят к желаемому результату и, как образно сказано в работе [608], являются лишь "профессиональной уловкой".

В зависимости от того, какое экспериментальное свойство выбирают в качестве отклика, решают линейную или нелинейную относительно вектора неизвестных параметров $\vec{g}_{nm}$ систему исходных уравнений, что собственно и определяет выбор наиболее эффективного алгоритма для получения оценок параметров.

Использование в качестве отклика температуры моновариантного

равновесия приводит к задаче нелинейного программирования, а функции, составленной на основе коэффициентов активностей компонентов, – линейного программирования.

Рассмотрим результаты практической реализации каждого из указанных вариантов компьютерного решения некорректной обратной задачи на примере двух групп систем с конгруэнтно плавящимися соединениями: $A^{III}Sb$, (A^{III} – Al, Ga, In) и Mg_2B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn).

Нелинейный вариант решения обратной задачи

В случае нелинейного варианта для получения оценок неизвестных параметров была поставлена задача нахождения минимума функционала:

$$S\,Q = \sum_{i=1}^{M} (T_i^{э} - T_i^{р})^2 / \sigma_i^2, \qquad \text{(X. 58)}$$

где M – общее число экспериментальных точек, $T_i^{э}$ – экспериментальное значение температуры моновариантного равновесия в i-той точке, $T_i^{р} = f(\vec{g}_m, x_i)$ – нелинейное относительно неизвестных параметров уравнение для температуры моновариантного равновесия, представленное через наиболее общую модель, характеризующую зависимость термодинамических свойств фаз от параметров состояния, которая содержит в себе все частные случаи, подлежащие рассмотрению.

При построении алгоритма расчета использовали три вида параметрических уравнений, отвечающих соответственно кривым ликвидуса первичной кристаллизации компонентов A и B и соединения A_mB_n:

$$T = \frac{\Delta H^{o}_{m,A} + (x^{2}_{B})^{L} \sum_{n=0}^{N-1} g^{L}_{n0}\{P_n(x^{L}_{B}) \cdots}{\Delta S^{o}_{m,A} - R \ln(1 - x^{L}_{B}) - (x^{L}_{B})^{2} \sum_{n=0}^{N-1} g^{L}_{n1} \times}$$

$$\cdots \frac{- (1 - x^{L}_{B})\, P'_n(x^{L}_{B})\}}{\times \{P_n(x^{L}_{B}) - (1 - x^{L}_{B})\, P'_n(x^{L}_{B})\}}, \qquad \text{(X. 59)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{o}_{m,B} + (1 - x^{L}_{B})^{2} \sum_{n=0}^{N-1} g^{L}_{n0}\{P_n(x^{L}_{B}) + \cdots}{\Delta S^{o}_{m,B} - R \ln x^{L}_{B} - (1 - x^{L}_{B})^{2} \sum_{n=0}^{N-1} g^{L}_{n1} \times}$$

$$\cdots \frac{+ x^{L}_{B}\, P'_n(x^{2}_{B})\}}{\times \{P_n(x^{L}_{B}) + x^{L}_{B}\, P'_n(x^{L}_{B})\}}, \qquad \text{(X. 60)}$$

$$T = \frac{\Delta H^{o}_{m,A_mB_n} + \sum_{l=0}^{L-1} P_l(x_B)\, g_{l0}}{\Delta S^{o}_{m,A_mB_n} - R \ln (1 - x^{L}_{B})^{m} (x^{L}_{B})^{n} + R \ln\{m^{m} n^{n}/(m + \cdots}$$

$$\ldots \frac{}{+ n)^{m+n} - \sum_{l=0}^{L-1} P_l(x_B^L)\, g_{l1}]}, \qquad \text{(X. 61)}$$

где величины $P_n(x_B)$, $P'_n(x_B)$ и $P_l(x_B)$ определяются выражениями (VI. 98) и (VI. 114).

Уравнения (X. 59) – (X. 61) – приближенные, поскольку не учитывают температурную зависимость теплот и энтропий плавления первично кристаллизующихся фаз и избыточной теплоты и энтропии смешения жидких растворов и приложимы к системам с точечными твердыми фазами.

Значение ошибок оценивали по формуле

$$\sigma_i^2 = \sigma_{T_i}^2 + \sigma_{x_i}^2 \left\{ \frac{\partial T(g_{lk}, c_i, x_i)}{\partial x_i} \right\}^2 +$$

$$+ \sum_i \sigma_{c_i}^2 \left\{ \frac{\partial T(g_{lk}, c_i, x_i)}{\partial C_i} \right\}^2, \qquad \text{(X. 62)}$$

где σ_{T_i}, σ_{c_i} и σ_{x_i} – ошибки в определении температуры, термохимических констант и состава для i-той точки соответственно.

Полагая σ_{x_i} и σ_{c_i} пренебрежимо малым и допуская равенство σ_{T_i} для всех точек, можно проводить минимизацию целевой функции (X. 58) без учета ошибок в определении температуры.

В качестве дополнительной информации при нелинейном варианте решения мы ввели определенные ограничения на параметры. Использовали дополнительную термодинамическую информацию о значении функции теплоты смешения при образовании жидкого раствора стехиометрического состава в точке плавления соединения A_mB_n и общем характере поведения кривой H^E. Этими сведениями для большинства систем с промежуточными фазами мы располагаем априори и, следовательно, можем включить их в исходные условия обратной задачи.

Принимая во внимание для стехиометрического расплава при температуре плавления соединения A_mB_n соотношение вида (VIII. 76), имеем априорное ограничивающее равенство для параметров в выражении для энтальпии смешения типа

$$\sum_{l=0}^{L-1} g_{l_0} \frac{mn^{l+1}}{(m+n)^{l+1}} = (m+n)\, h^E \times$$

$$\times \left(T^{\circ}_{m,\, A_mB_n} \frac{n}{m+n}\right). \qquad \text{(X. 63)}$$

Чтобы обеспечить отрицательный знак функции h^E во всем концентрационном диапазоне, в некоторых случаях при рассмотрении моделей, более сложных, чем регулярная для составов вблизи чистых компонентов, использовали два ограничивающих неравенства для энтальпийных параметров вида

$$\sum_{l=0}^{L-1} g_{l_0} \; x_2^{l+1} < 0 \,. \qquad \text{(X. 64)}$$

Анализ экспериментальных данных для систем с промежуточными конгруэнтно плавящимися соединениями позволяет сделать эмпирический вывод о том, что минимум функции h^E обычно находится в окрестности стехиометрического состава соединения. Поэтому для фиксирования положения минимума в нужном диапазоне составов иногда накладывались условия на знак первой производной теплоты смешения по концентрации $(\partial h^E/\partial x_2)_{T,\,p}$ в какой-либо точке в виде неравенств:

$$(\partial h^E/\partial x_2)_{T,\,p} < 0, \quad x_2 < \frac{n}{m+n} \qquad \text{(X. 65)}$$

или

$$(\partial h^E/\partial x_2)_{T,\,p} > 0, \quad x_2 > \frac{n}{m+n}. \qquad \text{(X. 66)}$$

Соответствующие ограничения-неравенства для параметров имели вид

$$\sum_{l=0}^{L-1} (l+1)\, x_2^l \, g_{l_0} < 0, \quad x_2 < \frac{n}{m+n}; \qquad \text{(X. 67)}$$

$$\sum_{l=0}^{L-1} (l+1)\, x_2^l \, g_{l_0} > 0, \quad x_2 > \frac{n}{m+n}. \qquad \text{(X. 68)}$$

Дополнительную информацию о значениях коэффициентов активности компонентов A и B в эвтектических точках вводили в виде следующих ограничивающих равенств для значений параметров:

$$RT_e \ln \gamma_{A(e)} = x_{B(e)}^2 \sum_{l=0}^{L-1} (q_{l_0} - q_{l_1} T_e)\, x_{B(e)}^l (1 - l\, x_{B(e)}^{l-1}), \qquad \text{(X. 69)}$$

$$RT_e \ln \gamma_{B(e)} = (1 - x_{B(e)})^2 \sum_{l=0}^{L-1} (q_{l_0} - q_{l_1} T_e) \times$$

$$\times \; x_{B(e)}^{l-1} [l + (1-l)\, x_{B(e)}]. \qquad \text{(X. 70)}$$

Коэффициенты активности можно рассчитать при помощи соотношений типа (X. 19) либо вида

$$RT_e \ln \gamma_{A(e)} = [\Delta G_f^S(T_e) - RT_e \ln \gamma_{B(e)}^n - RT_e \ln x_A^m \, x_B^n]/m, \qquad \text{(X. 71)}$$

$$RT_e \ln \gamma_{B(e)} = [\Delta G_f^S(T_e) - RT_e \ln \gamma_{A(e)}^m - RT_e \ln x_A^m \, x_B^n]/n, \qquad \text{(X. 72)}$$

Здесь $\Delta G_f^S(T_e)$ – изменение мольной энергии Гиббса при образовании твердого соединения $A_m B_n$ из жидких компонентов A и B при температуре эвтектики. Вторую производную избыточной энергии Гиббса раствора по концентрации в точке плавления промежуточной фазы $A_m B_n$ можно оценить из радиуса кривизны кривой ликвидуса в точке максимума по формуле

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2}\right)^{\max}_{T,\,p} = -\frac{\Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}{(m+n)}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_B^2}\right)^{\max}_{T,\,p} -$$

$$-\frac{R\,T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}}{mn}(m+n)^2. \qquad \text{(X. 73)}$$

Ее учитывают как ограничивающее равенство для параметров модели в виде:

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_B^2}\right)^{\max}_{T,\,p} = \sum_{l=0}^{L-1}(l+1)(l+2)[q_{l+1} - q_{l_0} -$$

$$-(q_{(l+1)1} - q_{l_1})\,T^{\circ}_{m,\,A_mB_n}]\left(\frac{n}{m+n}\right)^l. \qquad \text{(X. 74)}$$

Далее для компактности записи рассматриваемый вариант представим в общей форме как задачу нелинейного программирования типа:

$$f(x) \to \min_{x \in R^n} \qquad \text{(X. 75)}$$

при условиях

$$g_i(x) = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, m, \qquad \text{(X. 76)}$$

$$a_j \leqslant x_j \leqslant b_j, \quad j = 1, 2, \ldots, n. \qquad \text{(X. 77)}$$

Поскольку в исходных условиях рассматриваемого варианта решения обратной задачи присутствуют ограничения-неравенства

$$g_i(x) < 0, \quad i = 1, 2, \ldots, k, \qquad \text{(X. 78)}$$

$$g_i(x) > 0, \quad i = 1, 2, \ldots, p, \qquad \text{(X. 79)}$$

введем дополнительные переменные x_{n+i}, что позволяет представить выражения (X. 78) и (X. 79) в виде равенств

$$g_i(x) + x_{n+i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, k, \qquad \text{(X. 80)}$$

где

$$x_{n+i} \geqslant 0, \quad i = 1, 2, \ldots, k \qquad \text{(X. 81)}$$

или

$$q_i(x) - x_{n+i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, p, \qquad \text{(X. 82)}$$

где

$$x_{n+i} \geqslant 0, \quad i = 1, 2, \ldots, p. \qquad \text{(X. 83)}$$

Ограничения (X. 80) и (X. 82) трансформируются тогда в равенства (X. 76), а (X. 81) и (X. 83) включаются как неравенства (X. 77).

Одним из эффективных современных подходов к решению задачи (X. 75) – (X. 77) является метод штрафных оценок [609], который основан на комбинации методов штрафных функций и множителей Лагранжа. В методе штрафных оценок для решения задачи (X. 75) – (X. 77) составляется модифицированная функция Лагранжа вида:

$$M(x, y^t, K_t) = f(x) + \langle y^t, g(x) \rangle + \frac{K_t}{2} \| g(x) \|^2, \qquad \text{(X. 84)}$$

где $g(x) = \{g_1(x), g_2(x), \ldots, g_m(x)\}$ – вектор-функция ограничений, $y^t = \{y_1^t, y_2^t, \ldots, y_m^t\}$ – оценки двойственных переменных, K_t – штрафной коэффициент. При фиксированных значениях K_t и y^T приближенно решают вспомогательную задачу

$$M(x, y^t, K_t) \underset{x \in Q}{\rightarrow} \min (t = 1, 2, \ldots), \qquad \text{(X. 85)}$$

где

$$Q = \{x \in R^n, a(j) \leqslant x(j) \leqslant b(j), j = 1, 2, \ldots, n\}, \qquad \text{(X. 86)}$$

$$x = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}, \quad a = \{a_1, a_2, \ldots, a_n\},$$

$$b = \{b_1, b_2, \ldots, b_n\}, \qquad \text{(X. 87)}$$

где $a(j)$, $b(j)$, $j = \overline{1, n}$ – заданные числа, n – количество переменных, причем допускаются случаи $a(i) = b(i)$, $a(j) = -\infty$, $b(k) = +\infty$ для некоторых i, j, k.

Затем значения k_t и y^t пересчитывают и повторяют процедуру минимизации выражения (X. 85). Такова общая схема метода штрафных оценок. Известно несколько алгоритмов, построенных по этой схеме.

В работе [609] доказано, что в случае $Q = R^n$ последовательность $\{x^t\}$ сходится к x^*-решению задачи (X. 75) – (X. 77) как геометрическая прогрессия.

Нами был использован разработанный В.А. Скоковым алгоритм метода штрафных оценок для решения задачи общего вида (X. 75) – (X. 77), который отличается от других алгоритмов, построенных по описанной схеме, способами решения вспомогательной задачи минимизации $M(x, y^t, k_t)$ и пересчета значений y^t и k_t (см. работы [610 – 612]).

Поиск минимума функции $M(x, y^t, k_t)$ посредством перебора линейных многообразий, определяемых границами допускаемого множества Q, который реализован в рассматриваемом алгоритме, представляет собой одну из версий метода приведенного градиента с управляющей последовательностью, построенную на базе методов условного градиента и сопряженных направлений [609, 612, 614]. На каждом многообразии решается задача безусловной минимизации $M(x, y^t, k_t)$ методом квазиньютоновского типа и сопряженных направлений Флетчера. Сход с многообразия осуществляется с помощью метода условного градиента. Вспомогательная задача (X. 84) считается решенной, если выполнено условие:

$$\| P_{r_Q} M'_x(x, y^t h\ K_t) \|^2 \leqslant \| g(x) \|^2 \qquad \text{(X. 88)}$$

где $M'(x, y, k_t)$ – градиент модифицированной функции Лагранжа, определяемый из выражения

$$M'(x, y^t, K_t) = f_0'(x) + f'(x)^T[y + f(x)], \qquad \text{(X. 89)}$$

где P_{r_Q} — оператор проектирования на множество Q.

Очередные оценки двойственных переменных y^{t+1} и штрафного коэффициента K_t пересчитывают по формулам

$$K_{t+1} = \begin{cases} c_1 K_t & \text{если} \quad IT < ITM, \\ K_t, \end{cases} \qquad \text{(X. 90)}$$

$$y^{t+1} = \begin{cases} y^t + K_t g(x^{t+1}) & \text{если} \quad IT \geqslant ITM_t, \\ & \| g(x^{t+1}) \| \leqslant c_2 \| g(x^t) \|, \\ y^t & \| g(x^{t+1}) \| > c_2 \| g(x^t) \|, \end{cases} \qquad \text{(X. 91)}$$

где ITM — максимально разрешенное число итераций метода сопряженных направлений для решения очередной вспомогательной задачи (X. 85),

$$c_1 = 10, \quad c_2 = 0{,}5, \quad ITM_t \in [3N, N_q], \qquad \text{(X. 92)}$$

$$N_q = \max \{ 3N, 10(N - q) \}, \qquad \text{(X. 93)}$$

где q — число переменных, находящихся на границе множества Q.

Если $IT > ITM_t$ на очередном шаге t, то значение ITM_t меняется по формулам

$$ITM_t = \begin{cases} ITM & \text{если} \quad ITM_t > 10(N - q), \\ ITM_t + (N - q). \end{cases} \qquad \text{(X. 94)}$$

После этого вновь решают задачу (X. 85) с новыми значениями y^{t+1}, k_{t+1}.

В данном алгоритме начальное приближение x^o задается пользователем, причем x^o должно принадлежать множеству Q. Удовлетворение условия $g(x^o) = 0$ в точке x^o не требуется. Для данного x^o приближения двойственных переменных y^o и штрафного коэффициента K_0 вычисляют по некоторым эвристическим формулам.

Описанный алгоритм решения общей задачи нелинейного программирования типа (X. 75) – (X. 77) положен в основу двух программ АС 130Д и МС 130Д, которые написаны на языке ФОРТРАН и включены в пакет прикладных программ "ПАОЭМ ЕС ЭВМ" [615]. Там же подробно описано несколько критериев прерывания счета для получения решения с заданной допустимой погрешностью. Стандартная программа АС 130Д написана в ОС ЕС ЭВМ для вычислений с двойной точностью и преднезначена для решения задач средней размерности. Вспомогательная задача (X. 85) решается приближенно с помощью стандартной подпрограммы МС 130Д. Программа МС 130Д весьма удобна в обращении, когда требуется выбрать конкретное уравнение для описания кривых моновариантного равновесия из семейства функций, полученных на основе одного ряда. В этом случае условия $a(j) = b(j) = 0$ и $a(j) = -\infty$ и $b(j) = +\infty$ позволяют, например, легко проанализировать все частные случаи на основе единого уравнения, представлен-

ного в наиболее общем виде, и нет необходимости в составлении специальных подпрограмм для вычисления функции T и ее производных через конкретные модели.

Перед началом вычислений на диаграмме состояний бинарной системы $A - B$ выделяли участки, отвечающие первичной кристаллизации промежуточных фаз $A_m B_n$ и компонентов. В зависимости от типа кристаллизующихся фаз в соответствии с принятым порядком их расположения в подпрограмме вычисления целевой функции (X. 58) использовали соответствующее параметрическое уравнение для температуры моновариантного равновесия из формул (X. 59) – (X. 61). В общем случае в программу расчета вводили несколько двумерных массивов (T, x) и термохимических констант. Дополнительную термодинамическую информацию вводили в виде специального массива в подпрограмме MAIN. Для отмены какого-либо ограничения задавали верхнюю границу соответствующей дополнительной переменной, равной 10^{14}, а нижнюю – (-10^{14}). При введении ограничения-равенства начальное значение отвечающей ему переменной и ее границы задавали равными нулю. Общее число заданных точек приблизительно в пять раз превышало число искомых параметров. Функцию отклика T делили на 10^3. Начальные приближения коэффициентов моделей принимали равными нулю. При исключении какого-либо параметра модели из общего уравнения кривой моновариантного равновесия верхнюю и нижнюю границы этого параметра также задавали равными нулю.

Проводили последовательный машинный перебор уравнений кривых ликвидуса, записанных в приближении различных моделей, характеризующих температурно-концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса фаз. В каждом варианте на основе найденных значений параметров рассчитывали сумму квадратов невязок и оценивали s^2 выборочной дисперсии. Наиболее подходящей принимали ту модель раствора, для которой выполнялось приближенное равенство

$$s_T^2 \approx \sigma_T^2 , \qquad (X. 95)$$

где σ_T – экспериментальная ошибка в определении температуры ликвидуса.

На примере систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV} проиллюстрируем возможность решения обратной задачи описанным методом. Указанные системы отличаются наличием конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз $A^{III}Sb$ и Mg_2B^{IV} соответственно. Для этих систем многие необходимые для расчетов и сравнения термодинамические свойства достаточно надежно установлены. В основу расчета были положены данные по фазовым равновесиям, полученные в работах [384, 394, 395, 616 – 618] и результаты наших собственных экспериментов, выполненных методом ДТА. Использовали следующие параметры плавления чистых компонентов и промежуточных фаз в уравнениях кривых ликвидуса и термодинамические данные в ограничивающих выражениях для параметров [289, 619 – 624]

система Al – Sb: $\Delta H^{o}_{m,\,AlSb} = 82006{,}4$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,AlSb} = 1335$ К, $h^{E}(x_2 = 0{,}5) = -4246{,}76$ Дж/моль;

система Ga – Sb: $\Delta H^{o}_{m,\,GaSb} = 65103{,}04$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,GaSb} = 985$ К, $\Delta H^{o}_{m,\,Sb} = 19622{,}96$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,GaSb} = 985$ К, $h^{E}(x_2 = 0{,}5) = -1108{,}76$ Дж/моль;

система In – Sb: $\Delta H^{o}_{m,\,InSb} = 47697{,}6$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,InSb} = 798{,}5$ К, $\Delta H^{o}_{m,\,Sb} = 19622{,}96$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Sb} = 903$ К, $E(x_2 = 0{,}5) = -3326{,}28$ Дж/моль;

система Mg – Si: $\Delta H^{o}_{m,\,Mg_2Si} = 85772$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Mg_2Si} = 1367$ К, $\Delta H^{o}_{m,\,Si} = 49789{,}6$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Si} = 1688$ К, $h^{E}(x_2 = 0{,}333) = 21673{,}12$ Дж/моль;

система Mg – Ge: $\Delta H^{o}_{m,\,Mg_2Ge} = 102926{,}4$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Mg_2Ge} = 1388{,}2$ К, $\Delta H^{o}_{m,\,Ge} = 37028{,}4$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Ge} = 1210$ К, $h^{E}(x_2 = 0{,}333) = 21981{,}341$ Дж/моль, $RT_{э}\ln\gamma_{B\,(Э)} = -3770{,}5774$ Дж/моль, $(\partial^2 G^{E}/\partial x_B^2)_{max} = -262900{,}8$ Дж/моль;

система Mg – Sn: $\Delta H^{o}_{m,\,Mg_2Sn} = 55228{,}8$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Mg_2Sn} = 1045{,}5$ К, $\Delta H^{o}_{m,\,Mg} = 8786{,}4$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Mg} = 923$ К;

система $\Delta H^{o}_{m,\,Sn} = 7196{,}48$ Дж/моль, $T^{o}_{m,\,Sn} = 505{,}6$ К, $h^{E}(x_2 = 0{,}333) = -14086{,}133$ Дж/моль.

Решение выбирали последовательным перебором различных моделей раствора, начиная с регулярной и кончая 12-параметрической.

Наиболее подходящей считали ту модель, для которой оценка выборочной дисперсии отклика приближенно равнялась принятой ошибке термографического исследования фазовых равновесий в данной системе. Значения коэффициентов для выбранных моделей, найденные с помощью описанного алгоритма расчета, приведены в табл. 21. Здесь же для сравнения представлены численные значения коэффициентов для этих же моделей, полученные методом безусловной минимизации, т.е. без включения в исходные условия обратной задачи какой-либо дополнительной информации о термодинамических свойствах фаз.

Из табл. 21 видно, что значения коэффициентов моделей, рассчитанные с введением в исходные условия задачи дополнительной термодинамической информации и без нее, сильно различаются между собой. Вычисленные на основе этих двух групп коэффициентов избыточные теплоты и энтропии смешения растворов не согласуются и по абсолютной величине, и по знаку.

На рис. 113 – 120 приведены расчетные кривые (*1*) ликвидуса и термо-

Таблица 21. **Значения коэффициентов и оценки дисперсии температуры ликвидуса для выбранных моделей в системах A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}, полученные методами безусловной и условной минимизации**

Система	Модель*	s_T^2, К^2	n	g_{n0}, Дж/моль	g_{n1}, Дж/моль · К	s_T^2, К	n	g_{n0}, Дж/моль	g_{n1}, Дж/моль · К
Al – Sb	6П	42,4	1	120164	106,5	123,2	1	357	–0,6
			2	42335	34,5		2	–69717	–15,8
			3	–4504	24,0		3	70058	26,5
Ga – Sb	6П	6,81	1	5574	12,1	22,1	1	183	4,5
			2	–53640	–45,7		2	–18474	3,2
			3	47252	38,5		3	18474	–2,8
In – Sb	6П	13,5	1	28906	71,0	27,1	1	–5365	14,0
			2	11647	–20,4		2	–37614	–47,8
			3	–38712	–34,5		3	43469	56,0
Mg – Si	6П	37,2	1	–24455	13,4	59,3	1	–74399	–28,3
			2	–28263	–8,2		2	–123570	–78,1
			3	41999	10,0		3	162540	101,4
Mg – Ge	8П	31,4	1	198396	27,3	96,0	1	–112854	–3,5
			2	–61195	–15,2		2	–58620	9,3
			3	138300	441,4		3	382039	4,0
			4	203608	79,6		4	–242212	–7,2
Mg – Sn	8П	30,1	1	65968	122,3	81,2	1	–52208	–24,6
			2	–140293	–97,6		2	–135457	21,1
			3	69318	–91,6		3	361055	–4,4
			4	11755	110,1		4	–172684	89,9

* 6П, 8П – шести- и восьмипараметрическая модель.

динамических свойств (a_i, h^E и s^E) в системах A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}, полученные на основе нелинейного варианта решения обратной задачи, когда в исходные условия вводят априорную термодинамическую информацию в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что результаты расчета фазовых диаграмм в пределах ошибки совпадают с экспериментом. Удовлетворительное согласие наблюдается также между предсказываемыми и экспериментальными значениями теплот смешения и активностей компонентов, исключая систему Al – Sb, где результаты расчетов отличаются от данных Б. Пределя и У. Шальнера, полученных методом э.д.с [622]. Расчетные значения энтропии смешения (см. рис. 115 – 120, *в*, кривые *1*) невелики по абсолютной величине и хуже согласуются с экспериментальными данными в качественном отношении, обнаруживая в отдельных случаях даже другой характер зависимости от состава. Как показал машинный эксперимент, при использовании рассматриваемого метода решения обратной задачи эта характеристика раствора весьма неустойчива и сильно зависит от числа параметров модели. Поэтому прогнозирование из-

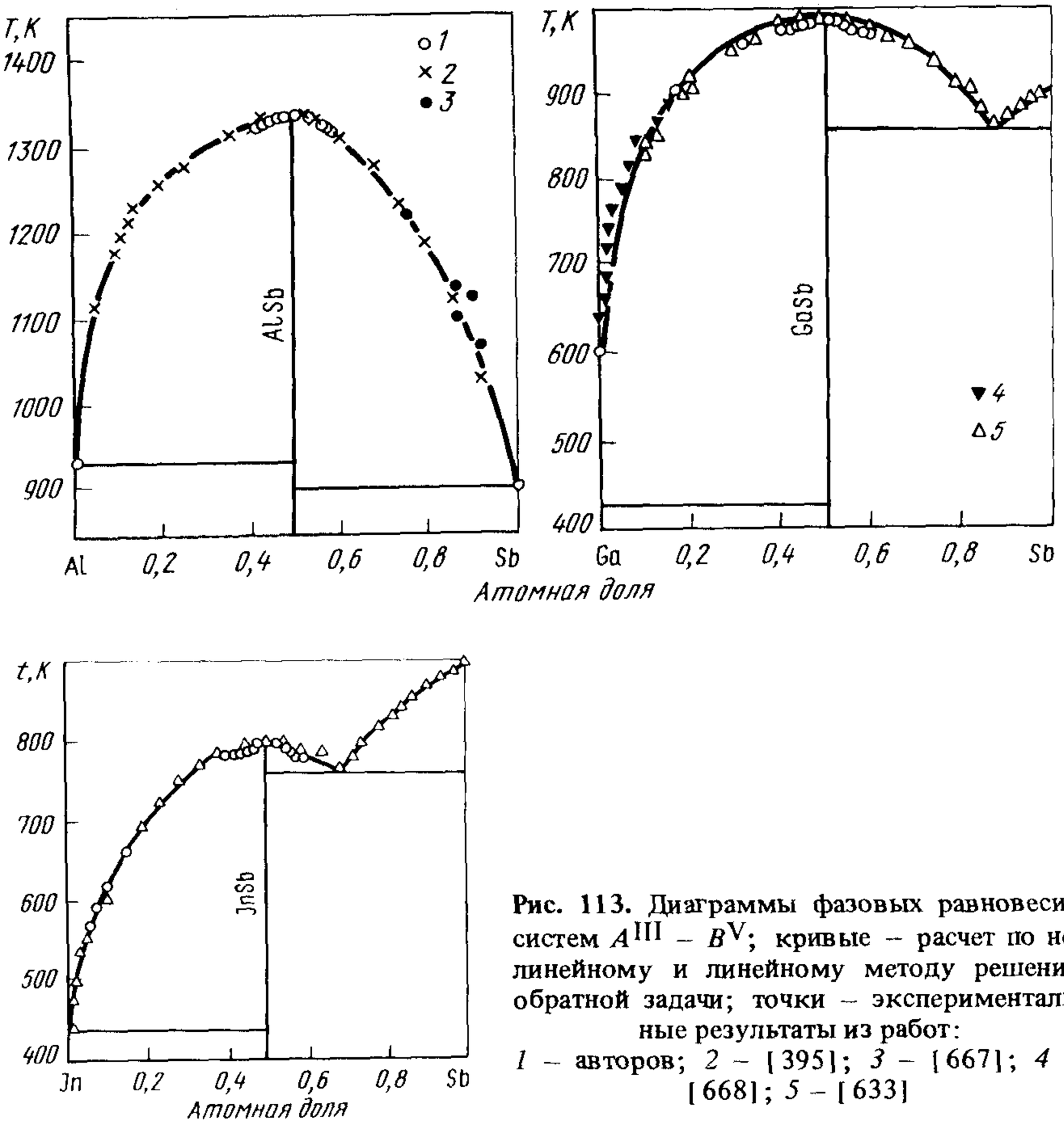
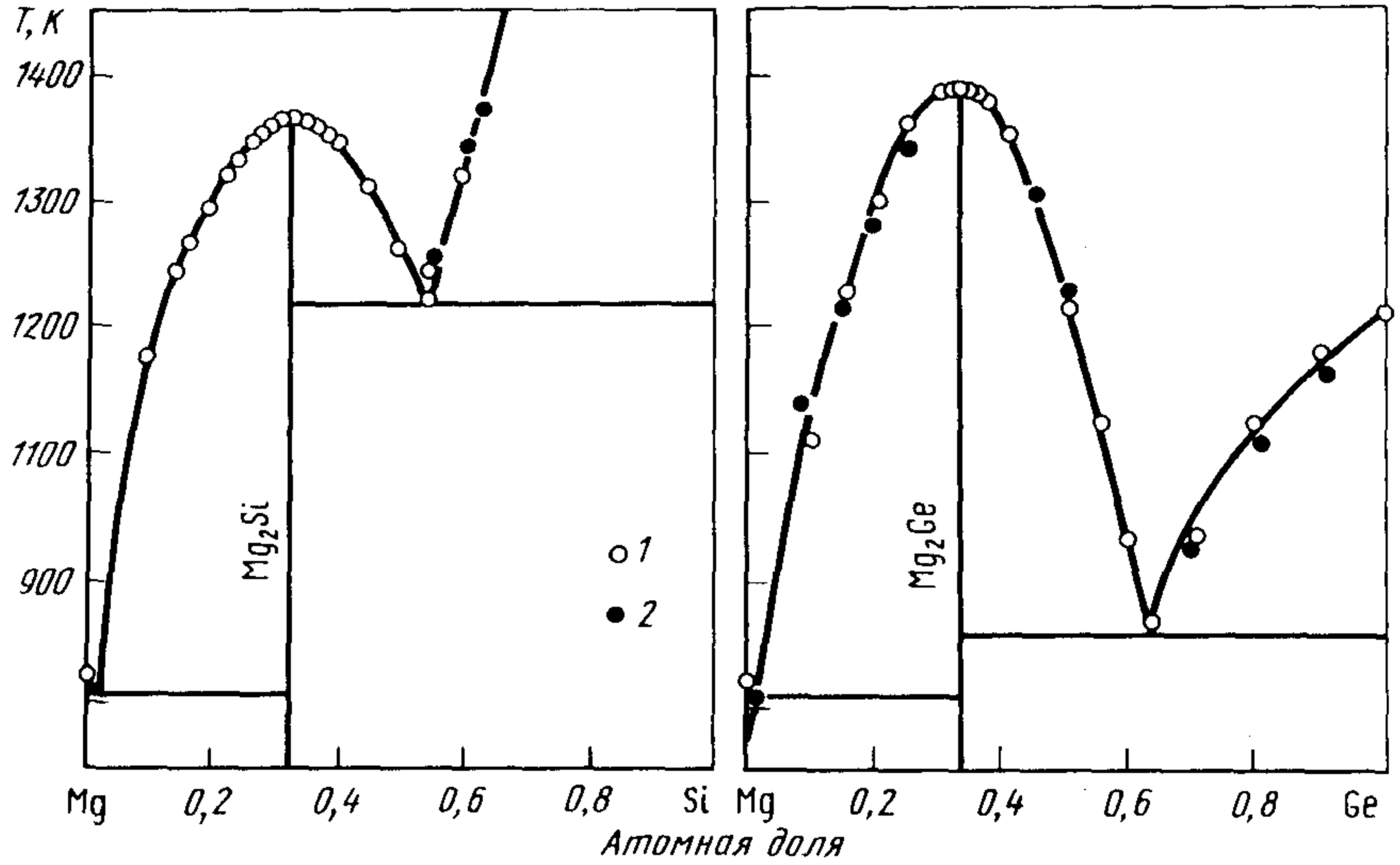


Рис. 113. Диаграммы фазовых равновесий систем $A^{III} - B^{V}$; кривые – расчет по нелинейному и линейному методу решения обратной задачи; точки – экспериментальные результаты из работ:
1 – авторов; *2* – [395]; *3* – [667]; *4* – [668]; *5* – [633]

быточной энтропии смешения путем решения некорректно поставленной обратной задачи рассматриваемым способом ненадежно. Устойчивость решения обратной задачи описанным выше методом уменьшается по мере увеличения числа параметров в формально-математической модели. При наращивании числа коэффициентов необходимо в исходных условиях увеличить число априорных органичений, накладываемых на их значения. Попытки решать обратную задачу с введением в исходные условия дополнительной термодинамической информации и ограничений, накладываемых на параметры, предпринимались и ранее в работах [233, 633 – 637]. В отдельных системах было достигнуто хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными. В других случаях наблюдались заметные расхождения, что, на наш взгляд, связано с использованием менее удачных алгоритмов при расчетах по сравнению с описанным выше. В целом же можно заклю-



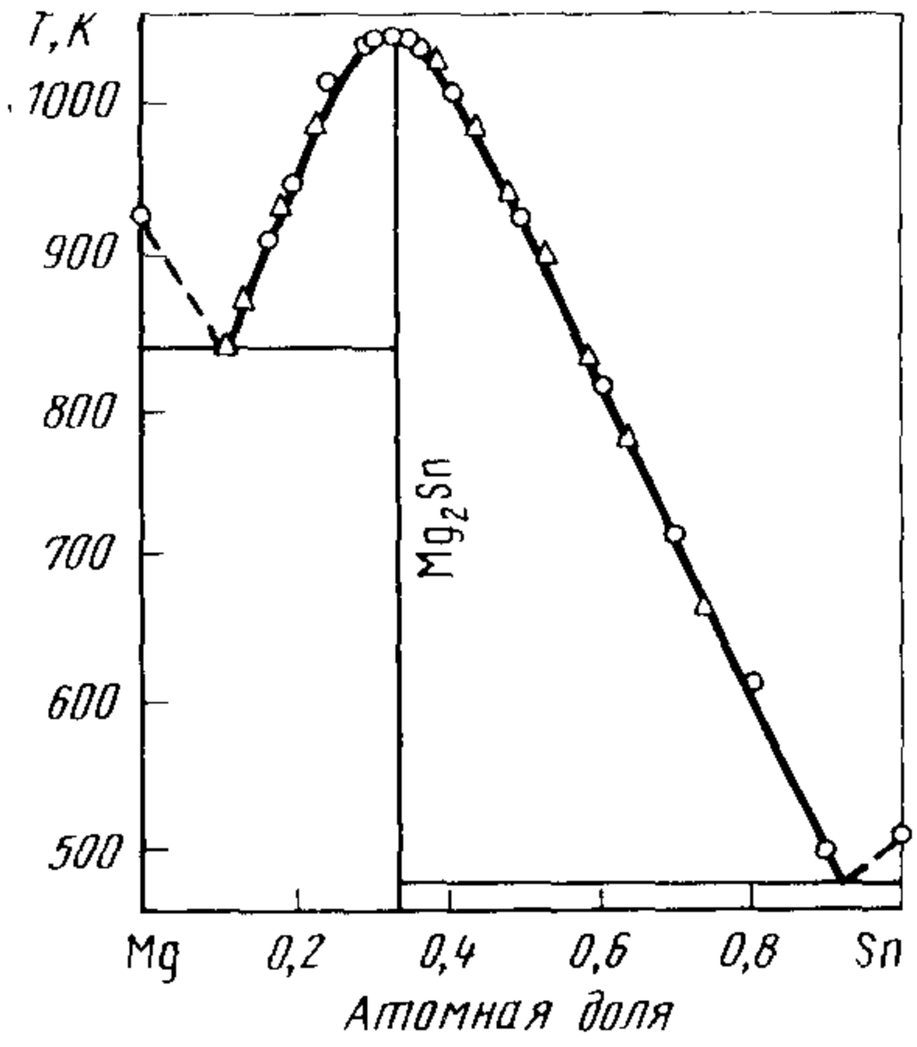
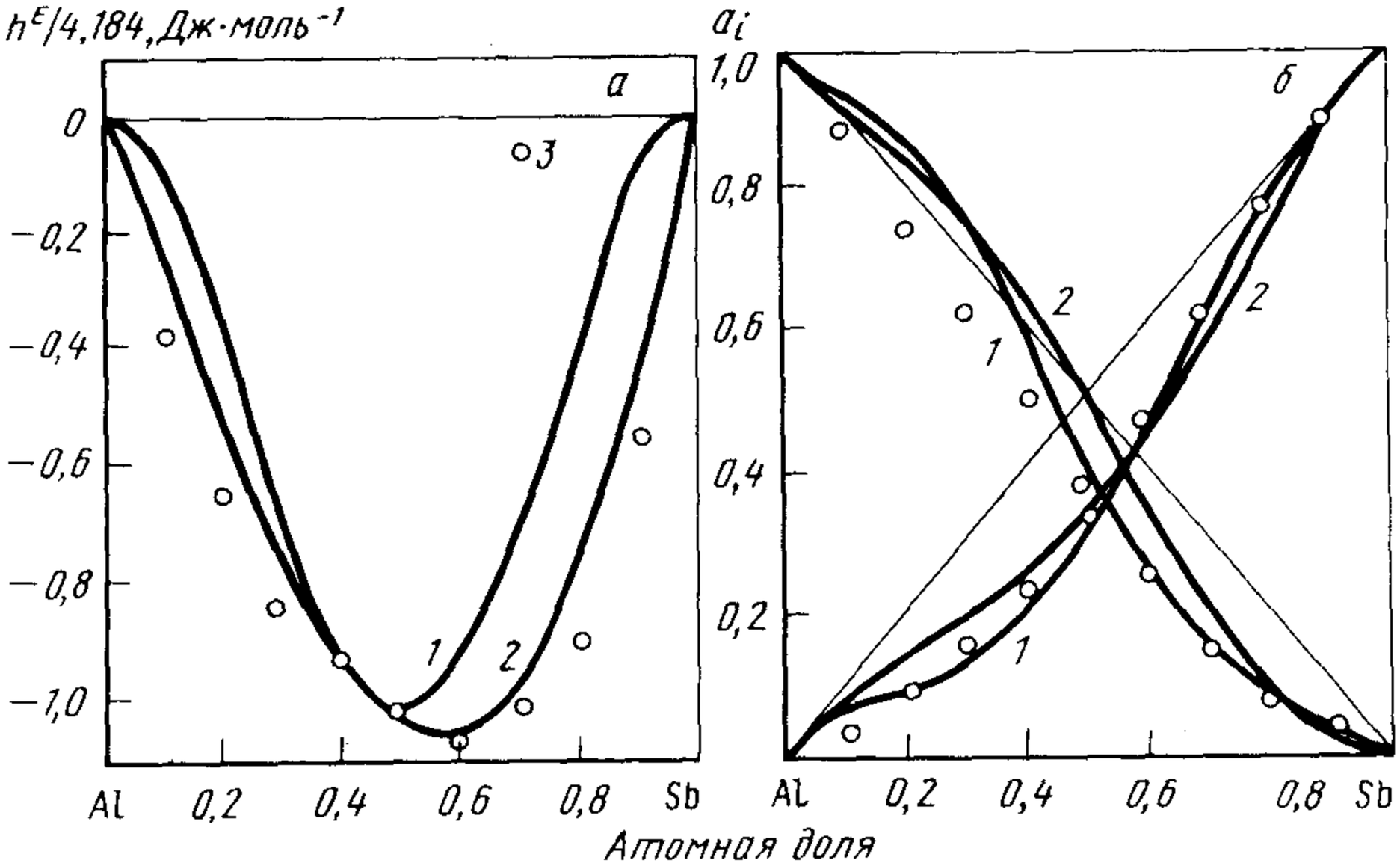


Рис. 114. Диаграммы состояний систем $Mg - B^{IV}$:
кривые – то же, что на рис. 113; *1* – данные авторов, *2* – из работы [384]; *3* – [385]

чить, что нелинейный вариант решения некорректно поставленной обратной задачи не позволяет получать полностью надежное решение относительно термодинамических свойств, включая избыточную энтропию смешения.



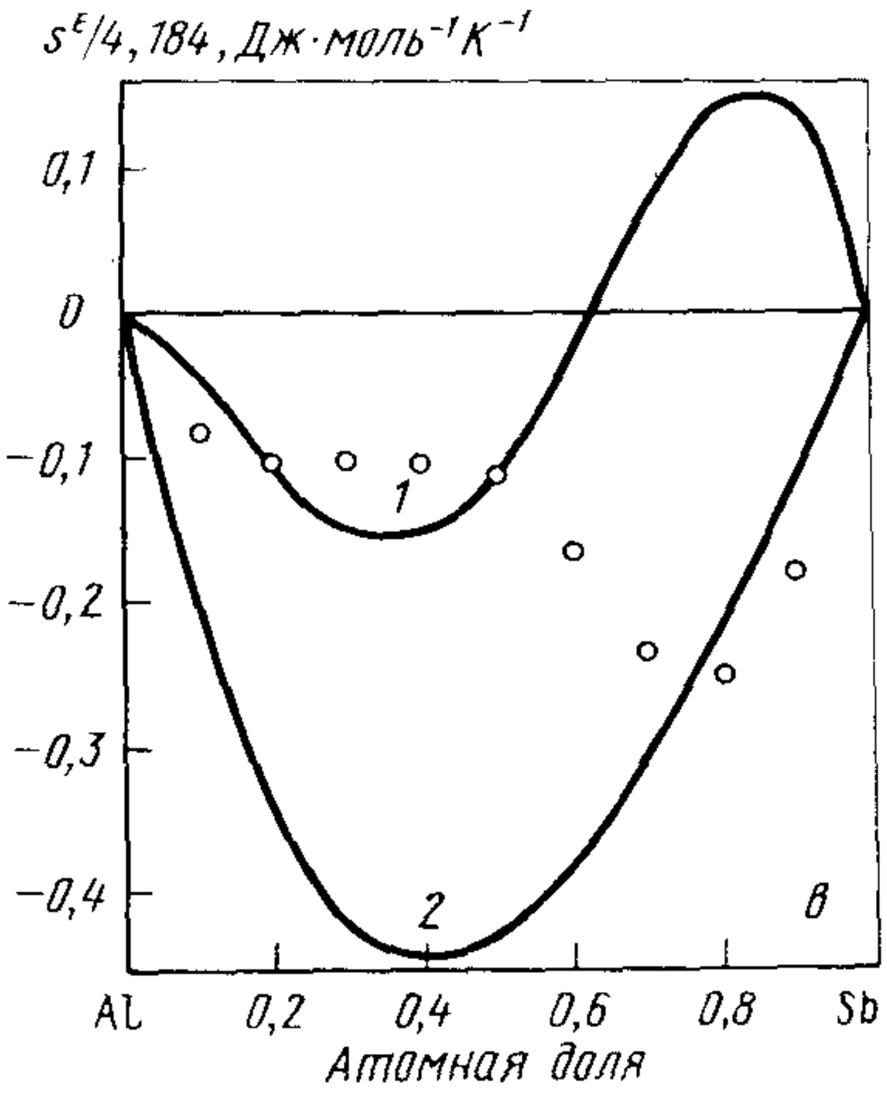
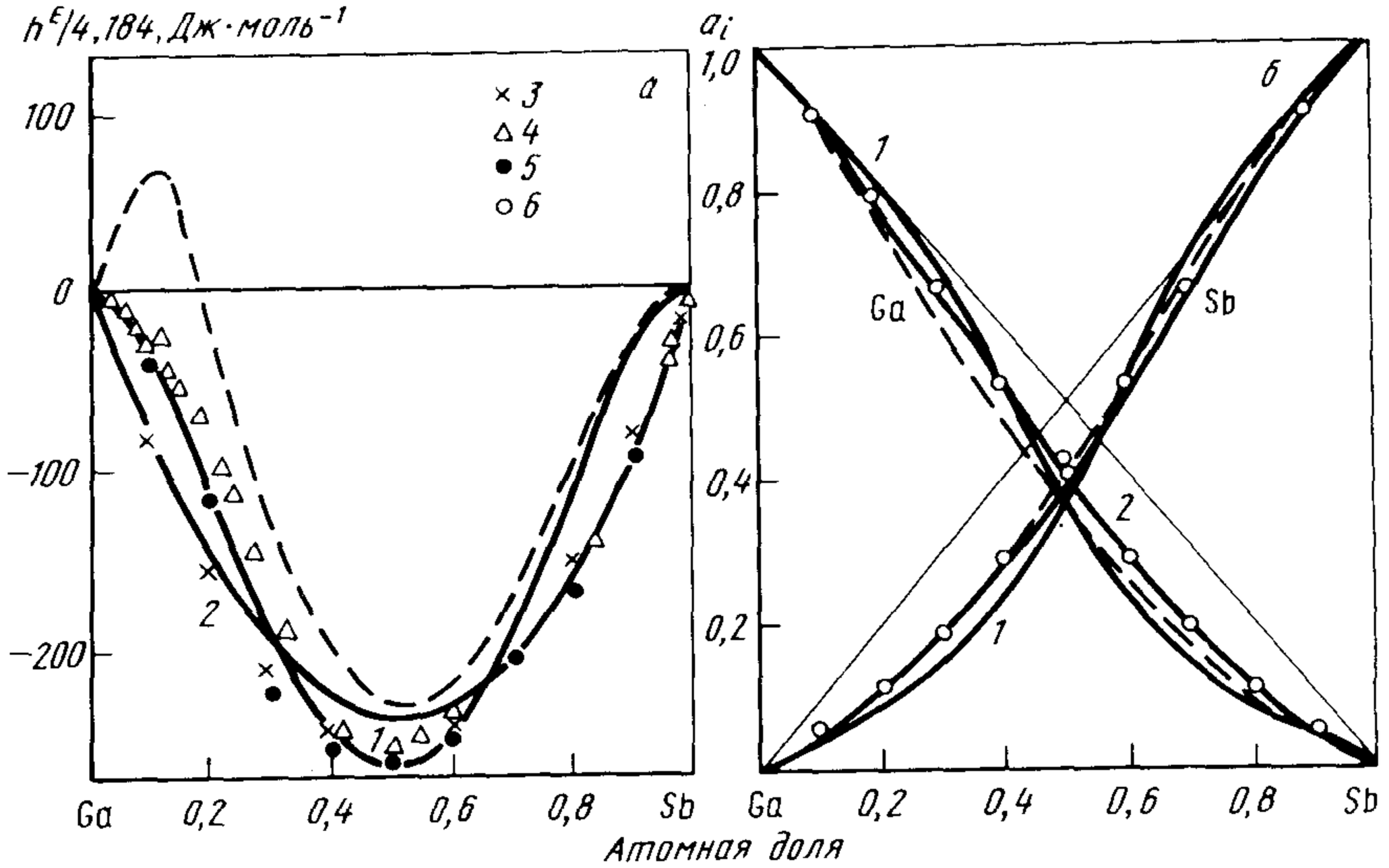


Рис. 115. Концентрационная зависимость теплоты смешения (*а*), активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе Al – Sb при температуре плавления антимонида алюминия:
1 и *2* – расчет на основе нелинейного и линейного вариантов решения обратной задачи; *3* – экспериментальные точки из работы [622]

Линейный вариант решения некорректно поставленной обратной задачи

Рассмотрим теперь линейный вариант решения некорректной обратной задачи расчета термодинамических свойств на основе данных по фазовой диаграмме.

В общем виде уравнение, включающее в себя описание моновариантных равновесий типа $L \rightleftharpoons S_A$, $L \rightleftharpoons S_B$ и $L \rightleftharpoons S_{A_{x_A^S}B_{x_B^S}}$, где L – жидкая фаза S_A, S_B и $S_{A_{x_A^S}B_{x_B^S}}$ – точечные твердые фазы на основе компонентов A и B и промежуточного соединения $A_{x_A^S}B_{x_B^S}$, можно записать следующим образом:



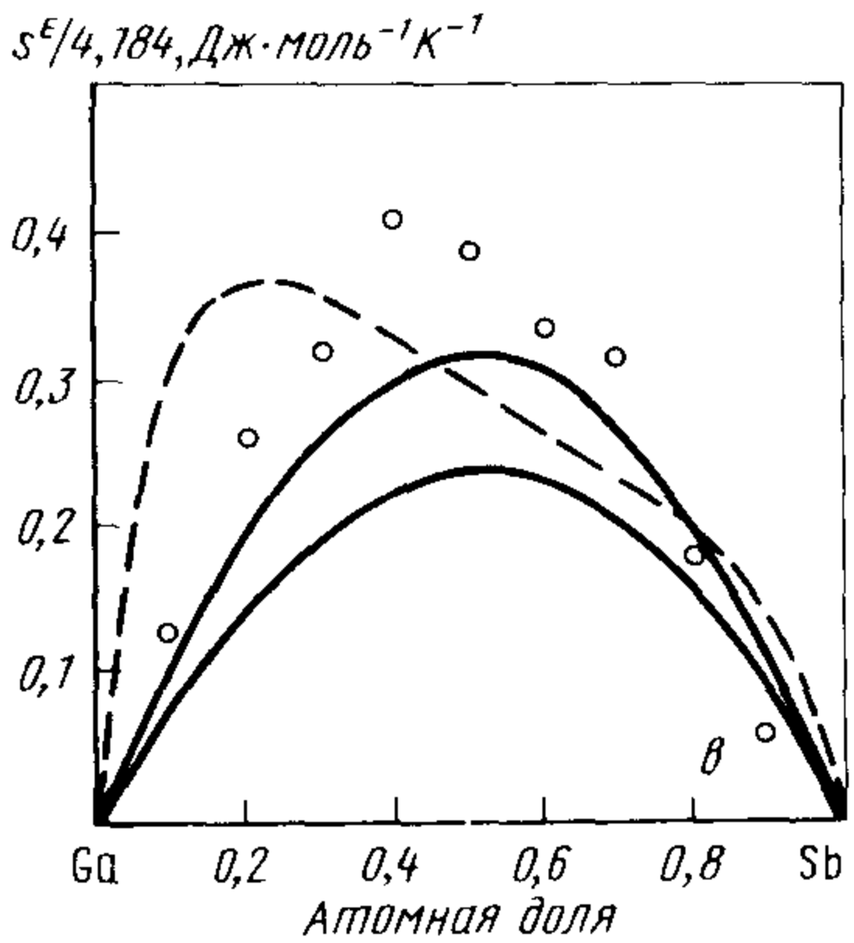
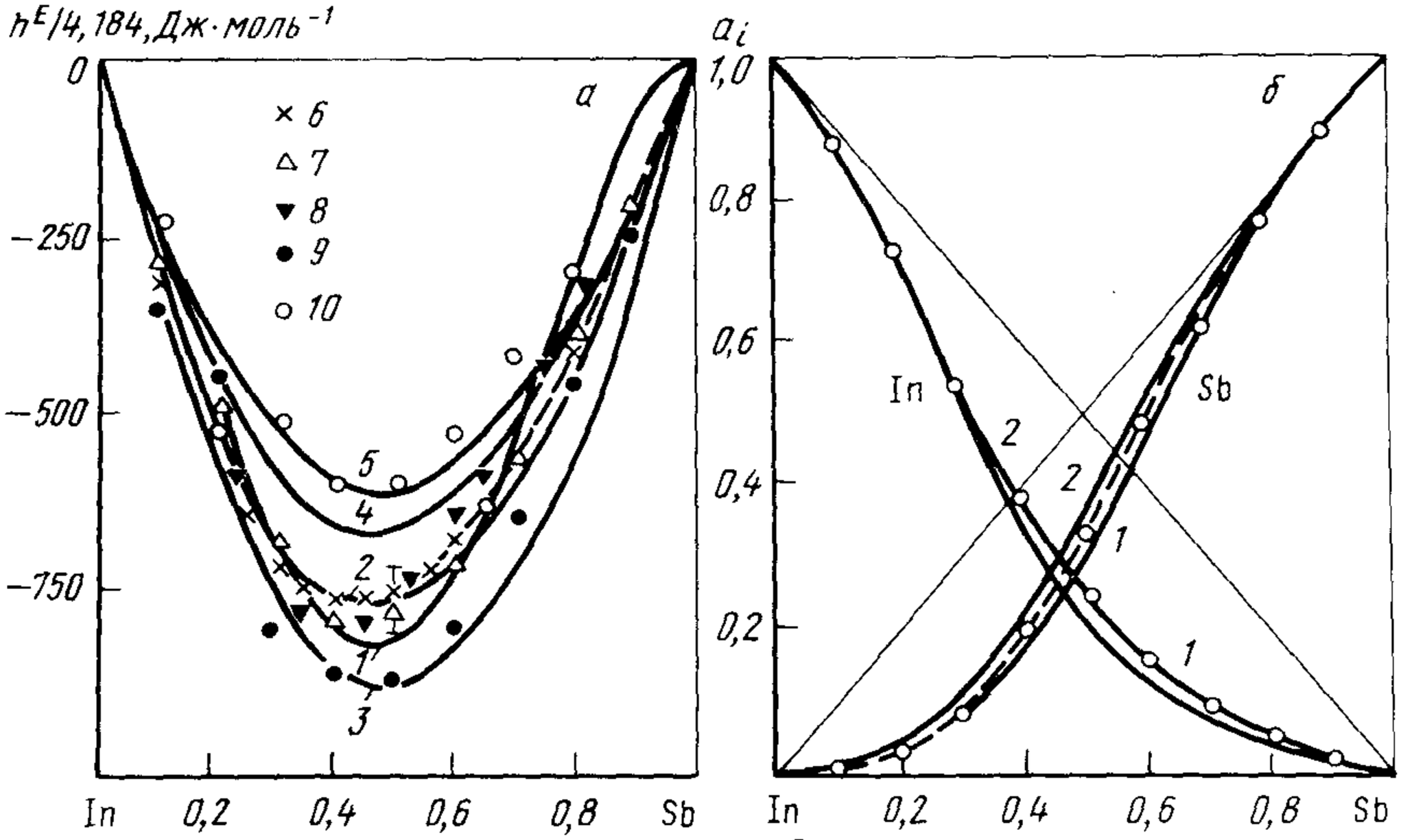


Рис. 116. Концентрационная зависимость теплоты смешения (*а*), активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе Ga – Sb при температуре плавления антимонида галлия:
кривые *1*, *2* – то же, что на рис. 115; пунктир – расчет на основе самосогласованного решения, полученного в работе [603]; *3* – экспериментальные точки из работы [324]; *4*, *5* – данные разных авторов [623], *6* – [534]

$$(1 - x_B^S)\,[\mu_A^{\circ S}(T) - \mu_A^{\circ L}(T)] + x_B^S[\mu_B^{\circ S}(T) - \mu_B^{\circ L}(T)] -$$
$$- RT\,[(1 - x_B^S)\ln(1 - x_B^L) + x_B^S \ln x_B^L] + \Delta G_f^S(T) =$$
$$= RT\,[(1 - x_B^S)\ln\gamma_A^L + x_B^S \ln\gamma_B^L], \qquad \text{(X. 96)}$$
$$\Delta G_f^S(T) = \mu_{A\,x_A^S\;B\,x_B^S}^{\circ S} - (1 - x_B^S)\,\mu_A^{\circ S}(T) - x_B^S\,\mu_B^{\circ S}(T).$$

Для моновариантного равновесия $L \rightleftharpoons L_B^*$ соотношение, аналогичное формуле (X. 96), приобретает вид

$$RT \ln [(1 - x_B)^L\, x_B^{L*}/(1 - x_B^*)^L\, x_B^L] =$$



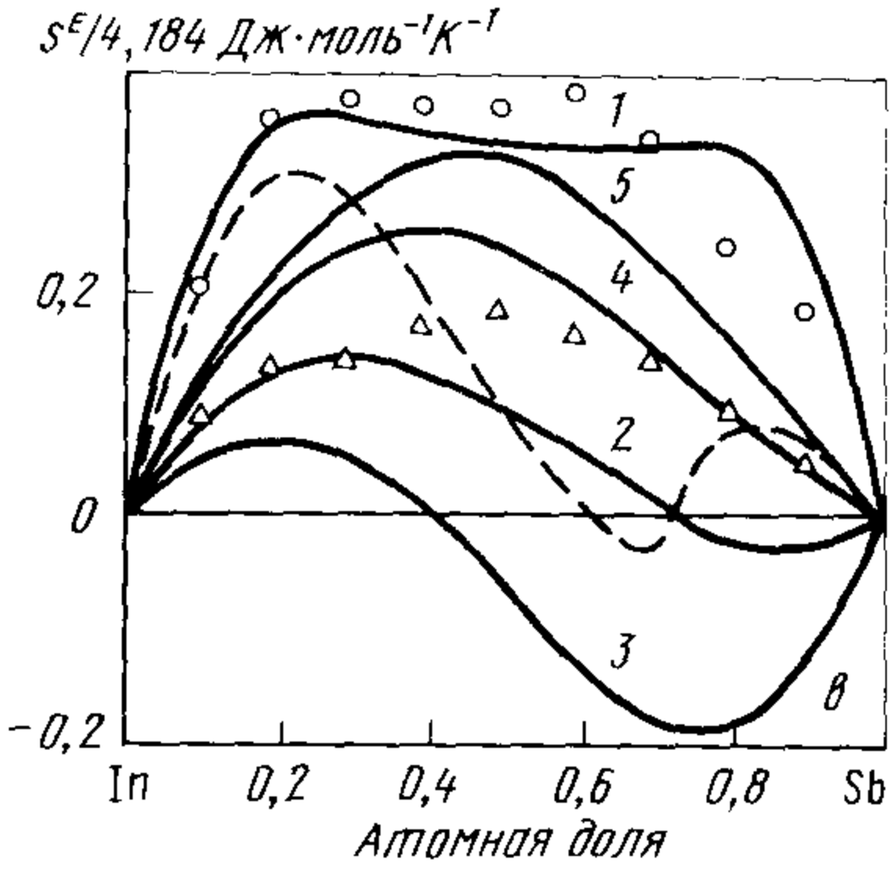


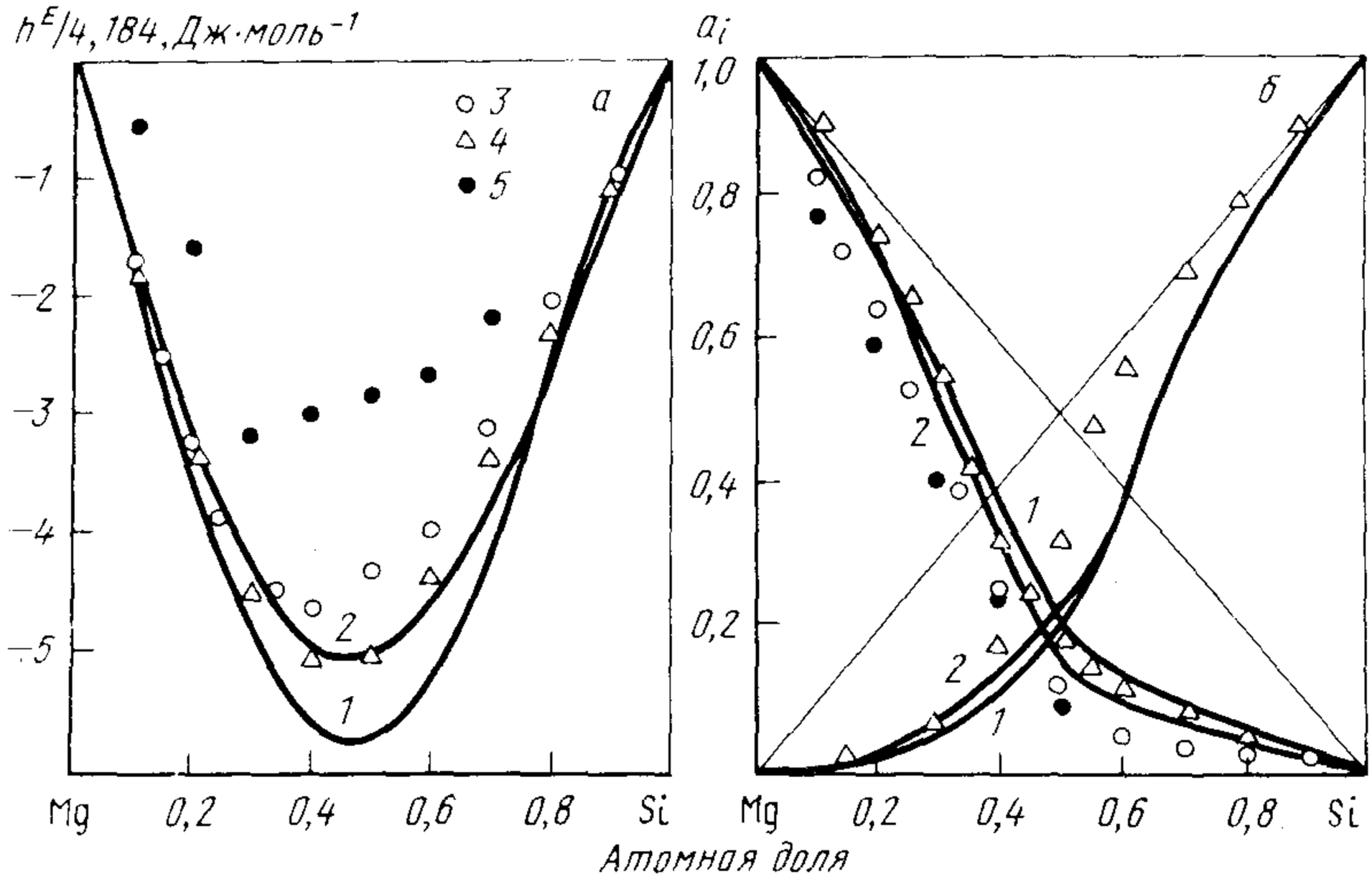
Рис. 117. Концентрационная зависимость теплоты смешения (*а*), активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе In – Sb при температуре плавления антимонида индия:
кривые *1*, *2* – то же, что на рис. 115; пунктир – расчет на основе самосогласованного решения, полученного в работе [604]; кривые *3* – *5* – расчеты при различных значениях параметра регуляризации; *6* – *10* – экспериментальные данные работ [289], [324], [626], [628], [627] соответственно

$$= RT\left[\ln\left(\frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}\right)^L - \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^L\right], \qquad \text{(X. 97)}$$

где верхний индекс "звездочка" принадлежит жидкой фазе L^*, сопряженной с L.

Правую часть выражений (X. 96) и (X. 97) можно представить в параметрическом виде, используя "гибкие" (формально-математические) модели растворов, характеризующие температурно-концентрационные зависимости термодинамических свойств фаз. Обычно это делают, исходя из выражения для G^E, которое представляют в виде двойного ряда по температуре и концентрации следующим образом:

$$g^E = (1 - x)x \sum_{l=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{lj}\, \Phi_j(T)\, F_l(x), \qquad \text{(X. 98)}$$



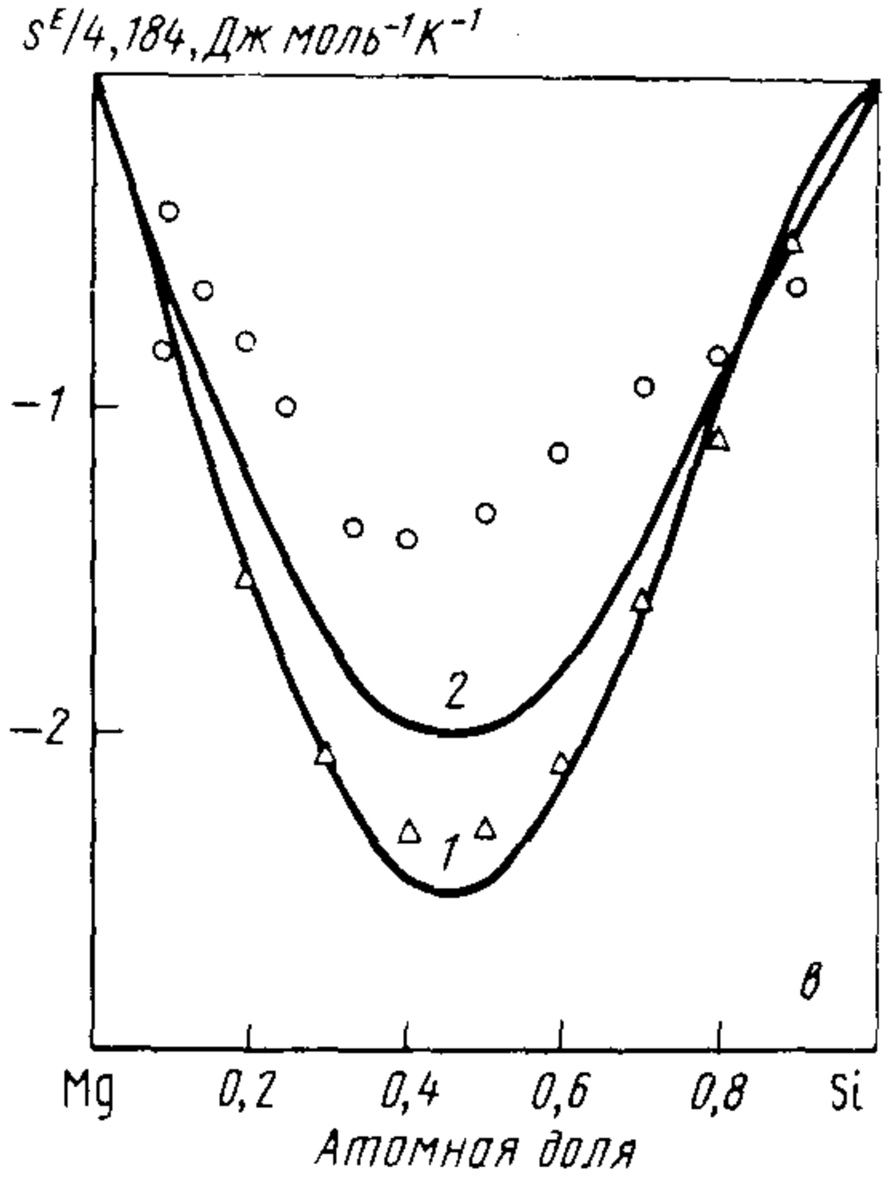
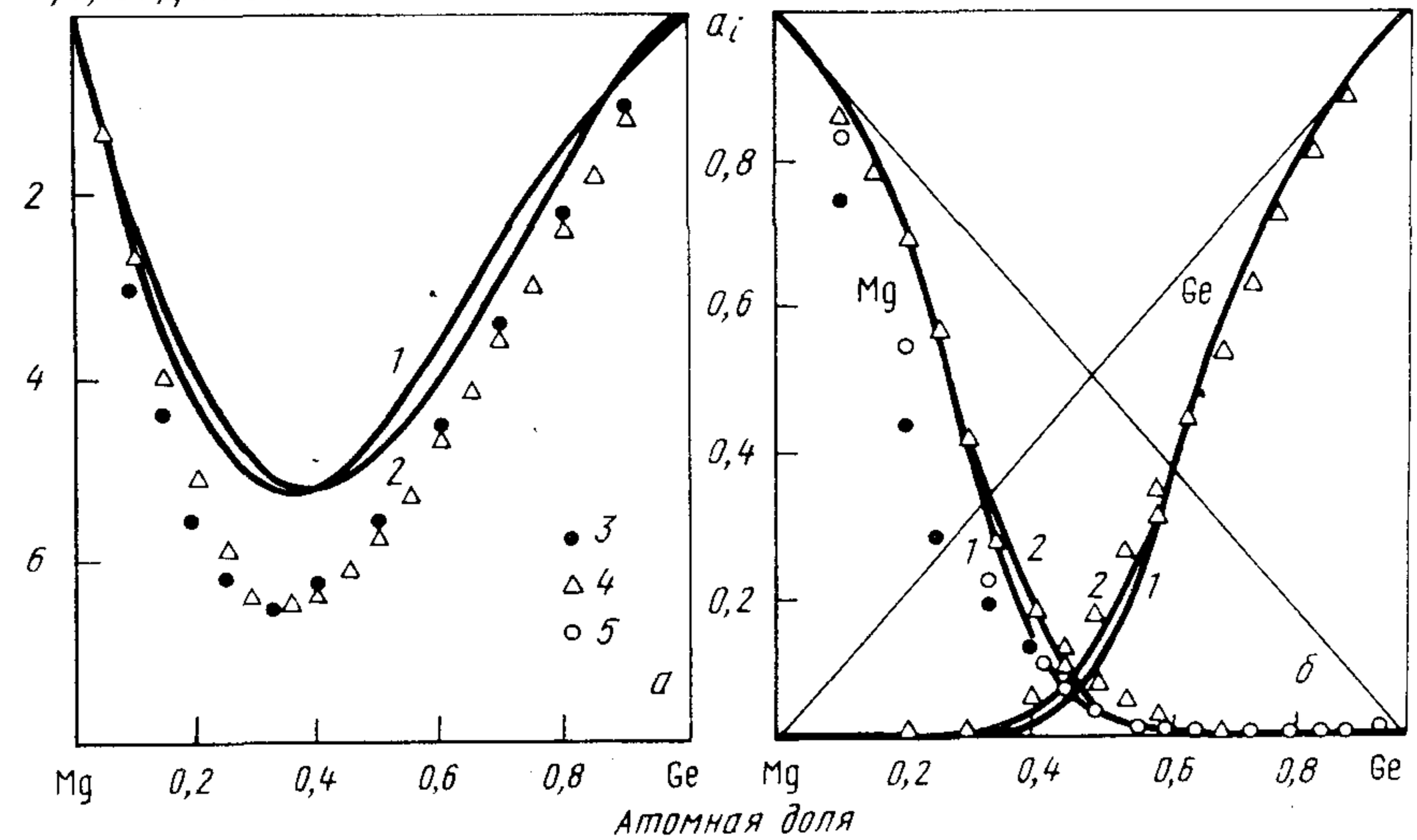


Рис. 118. Концентрационная зависимость теплоты смешения (*а*), активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе Mg – Si при температуре плавления силицида магния:
кривые *1*, *2* – то же, что на рис. 115; *3* – экспериментальные данные из работ [379, 630], *4* – [384], *5* – [629]

где γ_{lj} – неизвестные коэффициенты модели раствора, $\Phi_j(T)$ и $F_l(x)$ – температурные и концентрационные функции, по которым ведут разложение избыточной энергии Гиббса, N_x и N_T – число функций из системы $F_l(x)$ и $\Phi_j(T)$, взятых для аппроксимации соответственно.

Применяя уравнение Гиббса – Дюгема и другие общеизвестные термодинамические взаимосвязи на основе уравнения (X. 98) можно получить следующие формулы для расчета с помощью гибких моделей раствора термодинамических функций фаз:

$$h^E(T, x) = (1 - x)\, x \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij} [\Phi_j(T) - T\,\Phi_j'(T)]\, F_i(x), \qquad \text{(X. 99)}$$



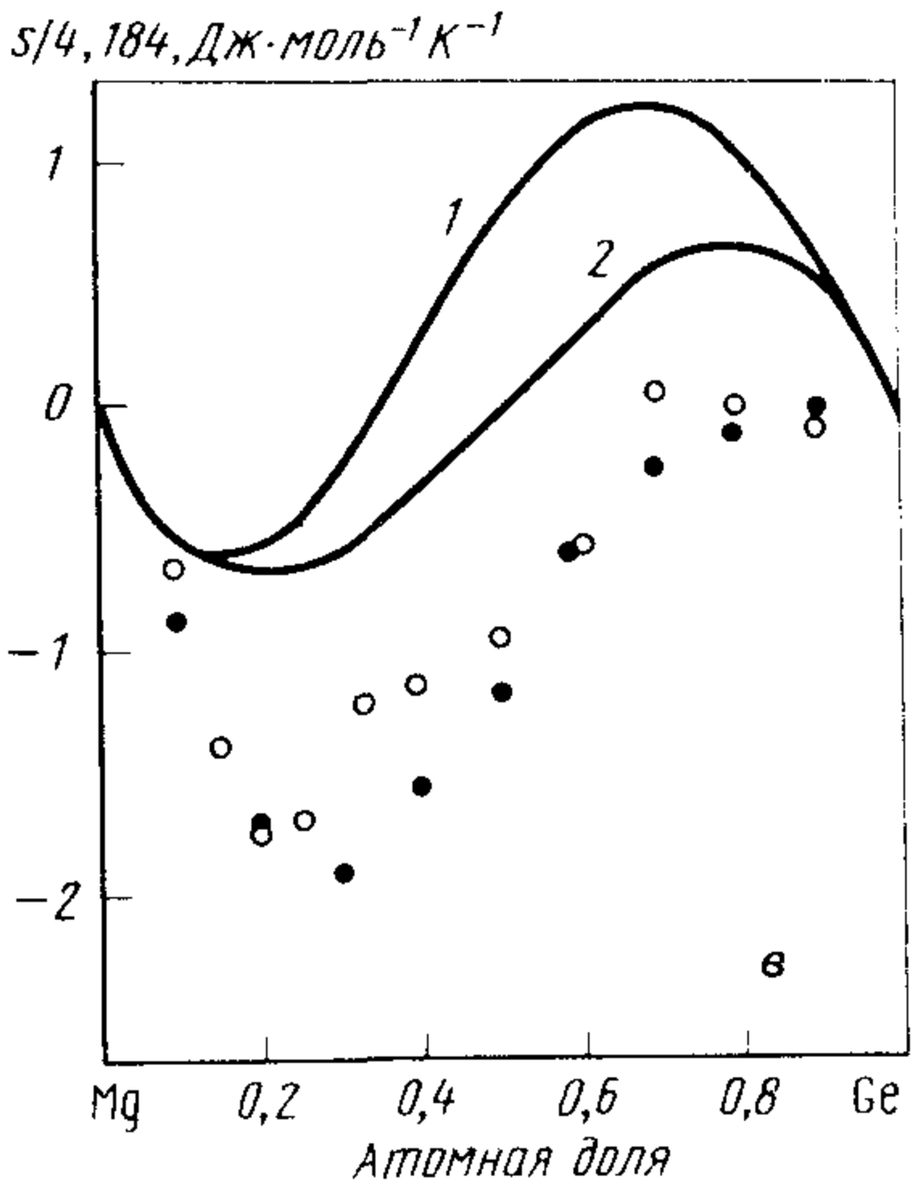
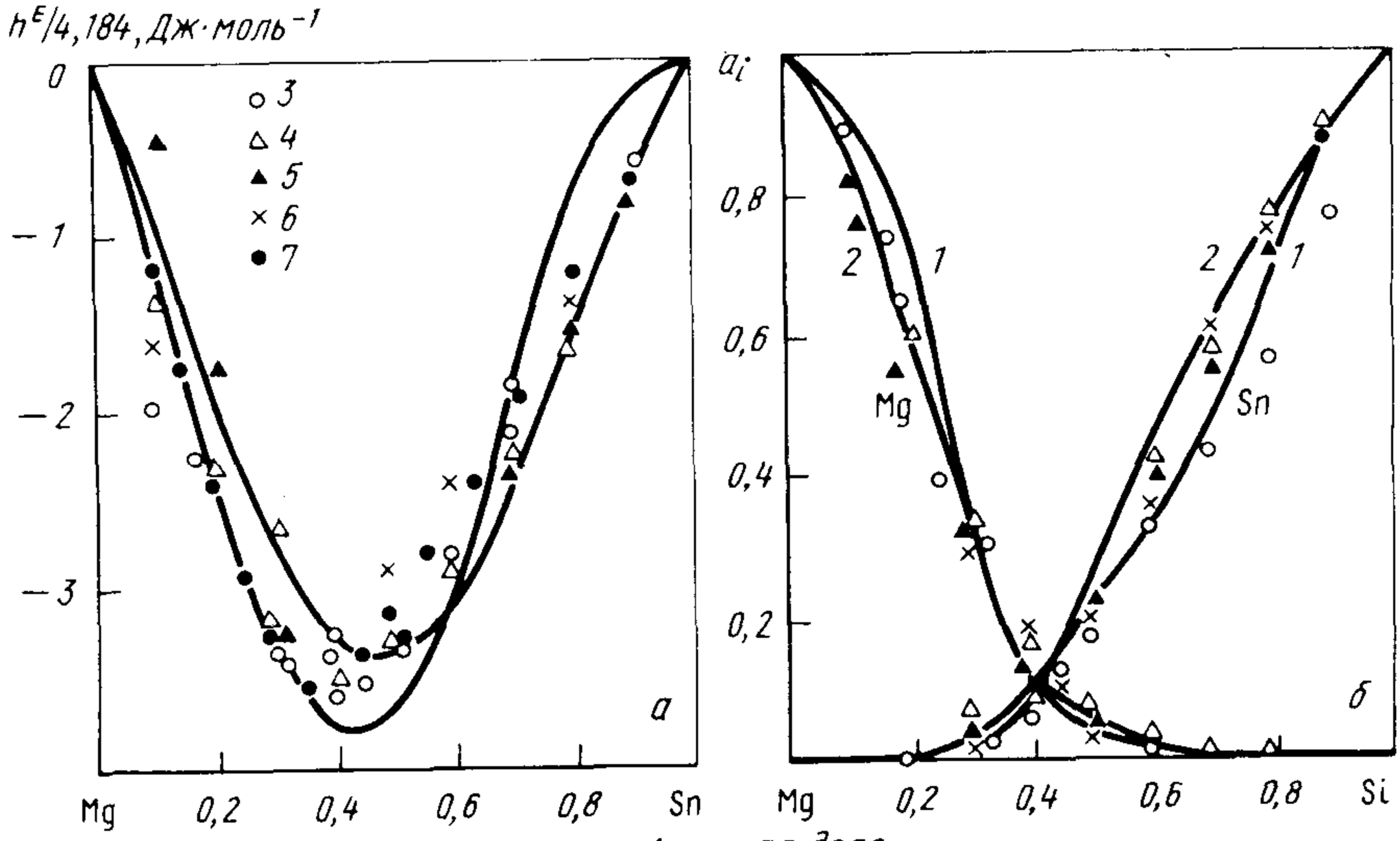


Рис. 119. Концентрационная зависимость теплоты (*а*), активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе Mg – Ge при температуре плавления германида магния:
кривые *1*, *2* – то же, что на рис. 115; *3* – экспериментальные данные из работ [379, 630]; *4* – [548]; *5* – [547]

$$s^E(T, x) = -(1 - x)\, x \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi'_j(T)\, F_i(x)\,, \qquad \text{(X. 100)}$$

$$c_p^E(T, x) = -(1 - x)\, x\, T \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi''_j(T)\, F_i(x)\,, \qquad \text{(X. 101)}$$

$$\psi_1^E(T, x) = x_2^2 \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_1} \gamma_{ij}\, \Phi_j(T)[F_i(x) - x_2\, F'_i(x)]\,, \qquad \text{(X. 102)}$$



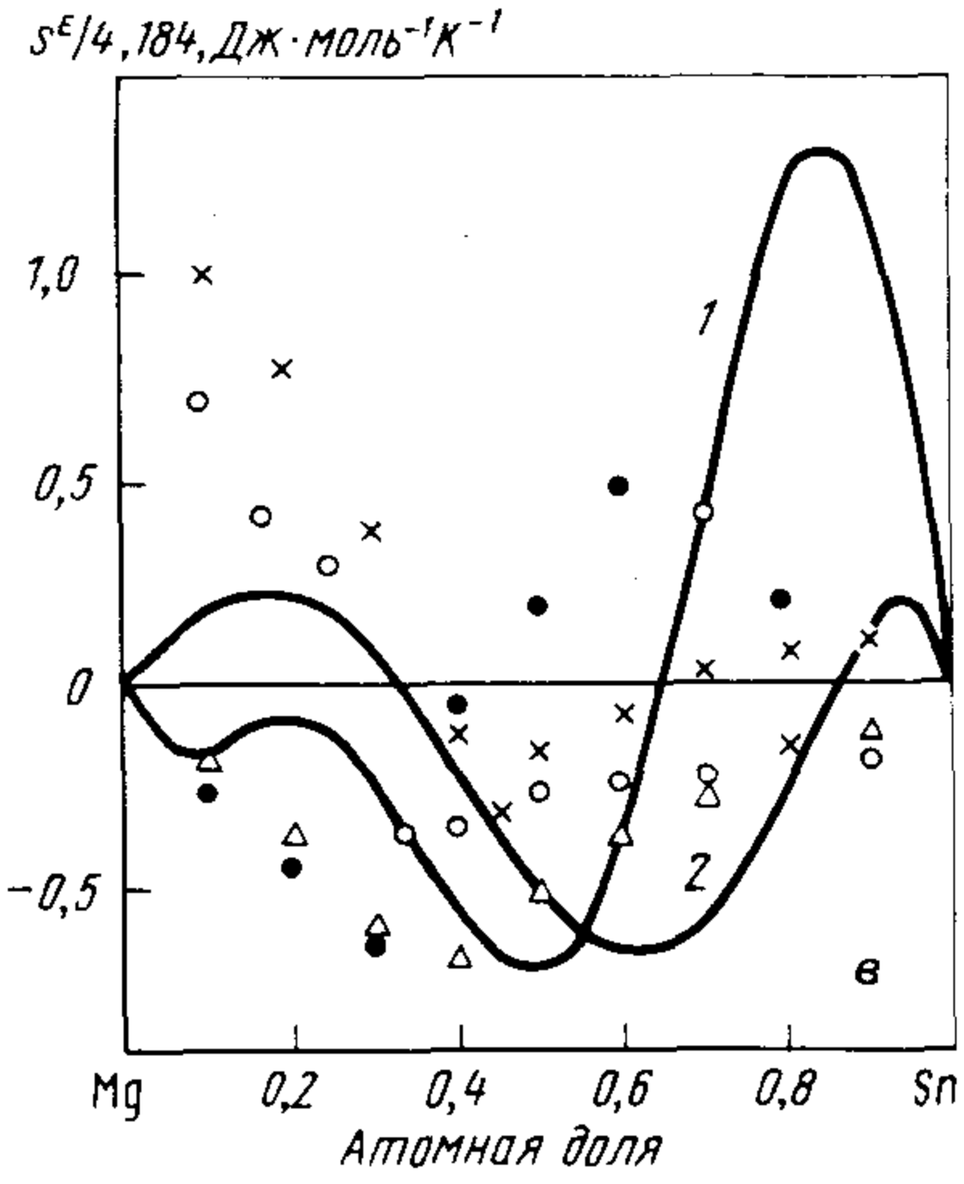


Рис. 120. Концентрационная зависимость теплоты смешения (*а*); активностей компонентов (*б*) и энтропии смешения (*в*) в системе Mg – Sn при температуре плавления станнида магния:
кривые *1* и *2* – то же, что на рис. 115; *3* – экспериментальные данные из работ [379, 630]; *4* – [385]; *5* – [535]; *6* – [549]; *7* – [624]

$$\psi_2^E(T, x) = x_1^2 \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij} \Phi_j(T) [F_i(x) + (1 - x_2) F_i'(x)], \quad \text{(X. 103)}$$

где $\psi_i^E(T, x)$ – соответствующее g^E, избыточное парциальное мольное свойство, $F_i'(x)$ – производная от $F_1(x)$ по составу, $\Phi_j'(T)$ и $\Phi_j''(T)$ – первая и вторая производные от $\Phi_j(T)$ – по температуре.

Используя выражения (X. 102) и (X. 103) условие равновесия между протяженной фазой L и точечной фазой S можно представить в виде:

$$(1 - x^S_{B(k)})\,[\mu^{\circ S}_A(T_k) - \mu^{\circ L}_A(T_k)] + x^S_{B(k)}[\mu^{\circ S}_B(T_k) -$$

$$- \mu^{\circ L}_B(T_k)] - RT_k[(1 - x^S_{B(k)}) \ln (1 - x^L_{B(k)}) +$$

$$+ x^S_{B(k)} \ln x^L_{B(k)}] + \Delta G^S_f(T_k) = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{lj}\, \Phi_j(T_k) \times$$

$$\times \left\{ F_l(x^L_{B(k)})\,[x^L_{B(k)}(x^L_{B(k)} - x^S_{B(k)}) + x^S_{B(k)}(1 - x^L_{B(k)})] + \right.$$

$$\left. + F'_l(x^L_{B(k)})\, x^L_{B(k)}(1 - x^L_{B(k)})(x^S_{B(k)} - x^L_{B(k)}) \right\}, \quad (k = 1 \div K). \quad \text{(X. 104)}$$

При расслаивании условие фазового равновесия можно записать следующим образом:

$$RT_e \ln [(1 - x_{B(l)})\, x^*_{B(l)} / (1 - x^*_{B(l)})\, x_{B(l)}] =$$

$$= -(1 - 2x^*_{B(l)}) \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi_j(T)\, F_i(x^*_{B(l)}) -$$

$$- (1 - x^*_{B(l)})\, x^*_{B(l)} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi_j(T)\, F'_i(x^*_{B(l)}) +$$

$$+ (1 - 2x^*_{B(l)}) \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi_j(T)\, F_i(x_{B(l)}) +$$

$$+ (1 - x_{B(l)})\, x_{B(l)} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ij}\, \Phi_j(T)\, F'_i(x_{B(l)}), \quad (e = 1 \div E). \quad \text{(X. 105)}$$

Использование в качестве экспериментального отклика выражения, стоящего в левой части соотношений (X. 104) и (X. 105), приводит к задаче линейного программирования.

Ввиду большой практической значимости некорректно поставленных задач попытки их решения предпринимались давно. Современная теория решения некорректно поставленных задач, в основе которой лежит понятие регуляризирующего алгоритма, была создана после выхода фундаментальных работ академика А.Н. Тихонова [407], см. также [640].

В работах [608, 638] была предпринята попытка использовать метод регуляризации для аппроксимации на основе линейного функционала кривых моновариантного равновесия в эвтектической системе. Показано, что наилучший результат при этом получается в том случае, когда отклонение расчетного отклика от экспериментального соответствует ошибке эксперимента.

Предлагаемый нами способ решения рассматриваемой некорректной обратной задачи основан на методе регуляризации [407] с применением сингулярного разложения [415]. Выбор решения осуществляется с помощью специально введенных нами критериальных условий [639]. Перепишем переопределенную систему взвешенных линейных уравнений (X. 104), (X. 105) использованную для нахождения γ_{ij}, в общем виде:

$$\vec{\omega}(A\,\vec{\gamma} - \vec{b}) = 0 \qquad \text{(X. 106)}$$

или в другой форме записи

$$c\vec{\gamma} = \vec{d}, \qquad \text{(X. 107)}$$

где $\vec{\omega}$ – вектор весов уравнений; $c = \vec{\omega} A$; $\vec{d} = \omega \vec{b}$; A – заданная прямоугольная матрица порядка $(K + E) \times (I + g)$; b – заданный вектор-столбец с $(K + E)$ компонентами, γ – неизвестный вектор с $(1 + g)$ компонентами.

При численном решении этой системы на ЭВМ возникают следующие расчетные проблемы*.

Поскольку экспериментальные величины $\Delta H^{\circ}_{m,\,i}$, $\Delta S^{\circ}_{m,\,i}$, $\Delta c_p^{L \to S}$, $\Delta G_f^S(T)$, $\Phi_j(T)$, $\Phi'_j(T)$, $x^{S\,(L)}$, $F_i(x^L)$, $F'_i(x^L)$ на несколько порядков отличаются между собой по абсолютному значению, что нежелательно при вычислениях на ЭВМ, необходимо использовать соответствующее масштабирование, заменив величину T на T^*, где $T^* = T/M$. Масштабный коэффициент M подбирают таким образом, чтобы T^* изменялось в пределах от 0 до 1. При этом левые части уравнений (X. 106) также необходимо разделить на величину M. Машинные расчеты, проведенные для систем с промежуточными фазами, показали, что некоторые из уравнений системы (X. 106) могут быть "почти" линейно зависимые, вследствие чего эта система оказывается вырожденной.

По этой причине обычный МНК не позволяет получить надежное решение уравнения (X. 106). Суть предлагаемого способа решения вырожденной системы алгебраических уравнений заключается в том, что исходную систему линейных уравнений (X. 107) заменяют близкой к ней, но невырожденной с некоторым параметром регуляризации

$$[c^{\mathrm{T}} c + \alpha E]\,\vec{\gamma} = c^{\mathrm{T}} \vec{d}, \qquad \text{(X. 108)}$$

где E – единичная матрица, c^{T} – транспортированная матрица c, α – параметр регуляризации.

Решение системы уравнений (X. 108) сильно зависит от используемого численного метода. Из результатов экспериментов на ЭВМ следует, что для решения этой системы наиболее пригодным из апробированных нами алгоритмов, сказался метод сингулярного разложения (см. например работу [415]).

Этот алгоритм включает в себя две основные процедуры. Первая заключается в преобразовании сложной матрицы в левой части равенства (X. 108) к двухдиагональной форме, т.е. в матрицу с ненулевыми элементами только главной диагонали и первой наддиагонали с помощью ортогональных матриц, называемых хаусхолдеровыми отражениями. Вторая процедура представляет собой итерационный процесс, в котором наддиагональные элементы уменьшаются до пренебрежимо малой величины и, следовательно, матрица (X. 108) становится диагональной. В результате имеем

---

* Пути решения этих проблем были кратко рассмотрены в работе [639].

$$U\,\Omega\,V^{\mathrm{T}}\,\vec{\gamma} = c^{\mathrm{T}}\,\vec{d}, \qquad \text{(X. 109)}$$

где $U\,\Omega\,V^{\mathrm{T}}$ – сингулярное разложение матрицы в выражении (X. 108); U и V – ортогональные матрицы; Ω – диагональная матрица, у которой элементы (сингулярные числа σ_i) принимают значения: $\sigma_{ij} = 0$ при $i \neq j$ и $\sigma_{ii} = \sigma_i \geqslant 0$. Отдельные элементы матрицы $\Omega = U^{\mathrm{T}} Z\,V$ рассчитываются при помощи выражения

$$\sigma_{ij} = U_i^{\mathrm{T}}\,z\,V_j\,, \qquad \text{(X. 110)}$$

где $z \equiv [cc^{\mathrm{T}} + \alpha E]$; U_i и V_j – столбцы матриц U и V.

В соответствии с уравнением (X. 109), искомое решение в векторной форме можно представить следующим образом:

$$\vec{\gamma} = \Omega^{-1}\,V\,U^{\mathrm{T}}\,c^{\mathrm{T}}\,\vec{d}. \qquad \text{(X. 111)}$$

Начальное значение коэффициента регуляризации α подбирают исходя из двух условий:

1) система уравнений для нахождения неизвестных параметров модели раствора должна быть хорошо обусловленной;

2) получаемое решение $\vec{\gamma}^*$ не должно быть слишком грубым.

Математически эти условия можно записать таким образом:
при решении на ЭВМ с одинарной точностью

$$1)\ \ 0 < \mathrm{cond}\,(c) \leqslant 10^4, \qquad \text{(X. 112, а)}$$

при решении с удвоенной точностью

$$0 < \mathrm{cond}\,(c) \leqslant 10^8; \qquad \text{(X. 112, б)}$$

$$2)\ \sqrt{\sum_l \Big(\sum_{i=1}^{I} \sum_{j=1}^{J} A_{ij}\,\gamma_{ij} - b^l\Big)^2} \Big/ \sqrt{K + E - I - J} =$$

$$= s_b \leqslant \max\left\{|\,b^l\,|\right\}, \qquad \text{(X. 113)}$$

где $\mathrm{cond}\,(c)$ – число обусловленности матрицы c.

Далее при решении системы (X. 108) коэффициент регуляризации изменяется по какому-либо закону (например, по закону геометрической прогрессии со знаменателем 1/2). Критерием для окончания итерационного процесса служит выполнение следующих приближенных равенств:

$$s_b \approx \sigma_b\,, \qquad \text{(X. 114)}$$

$$s_T = \sqrt{\sum_l (T_l^{\mathrm{p}} - T_l^{\mathrm{э}})^2 / [K + E - I - J]} \approx \sigma_T\,, \qquad \text{(X. 115)}$$

где $T_l^{\mathrm{э}}$ – экспериментальная температура ликвидуса для точки l; T_l^{p} – температура ликвидуса, рассчитанная на основе значений параметров, отвечающих решению системы (X. 108).

Погрешность в определении величины сложного отклика $b = f(x, y, \ldots, z)$ рассчитывали, согласно работе [641], по формуле

$$\delta\,b^l = \sqrt{\left(\frac{\partial b}{\partial x}\,\delta\,x\right)_l^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\,\delta\,y\right)_l^2 + \ldots + \left(\frac{\partial b}{\partial z}\,\delta\,z\right)_l^2}. \qquad \text{(X. 116)}$$

Соблюдение условий (X. 113) и (X. 114) обеспечивает однозначное решение при расчете термодинамических свойств на основе фазовой диаграммы, если модель, описывающая поведение данного раствора, угадана. Однако при постановке описанной выше обратной задачи этого мы, естественно, знать не можем. Следовательно, обратная задача остается термодинамически некорректной, что приводит к неоднозначному прогнозированию термодинамических свойств. Поэтому мы предлагаем при выборе решения учитывать критериальные условия, контролирующие согласование на уровне экспериментальных погрешностей следующих величин: линейного отклика, температур фазовых равновесий и термодинамических свойств, таких как теплота смешения, избыточная энтропия смешения, избыточная теплоемкость в одной контрольной точке, а также, где это возможно, активностей компонентов в эвтектических точках. При этом должны соблюдаться следующие неравенства

$$|h^{E\,\mathrm{p}} - h^{E\,\mathrm{э}}| \leqslant \delta h^E, \tag{X. 117}$$

$$|s^{E\,\mathrm{p}} - s^{E\,\mathrm{э}}| \leqslant \delta s^E, \tag{X. 118}$$

$$|c_p^{E\,\mathrm{p}} - c_p^{E\,\mathrm{э}}| \leqslant \delta c_p^E, \tag{X. 119}$$

$$|a_{i(e)}^{\mathrm{p}} - a_{i(e)}^{\mathrm{э}}| \leqslant \delta a_{i(e)}. \tag{X. 120}$$

В случае систем с конгруэнтно плавящимися соединениями мы предлагаем использовать величины h^E, s^E, c_p^E для сплава стехиометрического состава в точке его плавления. При этом значения указанных избыточных термодинамических свойств сплава стехиометрического состава и активности компонентов в точках эвтектик легко оценить термохимически на основе справочных данных по теплотам и энтропиям образования и теплотам и энтропиям плавления, а также теплоемкости конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз и чистых компонентов с помощью соотношений:

$$h^{EP} = (\Delta H_f^S - \Delta H^{\circ}_{m,\,A_mB_n})/(m + n), \tag{X. 121}$$

$$s^{EP} = [\Delta S_f^S - \Delta S^{\circ}_{m,\,A_mB_n} + R(m \ln \frac{m}{m+n} + n \ln \frac{n}{m+n})]/(m + n), \tag{X. 122}$$

$$c_p^E = (c^{\circ}_{p,\,A_mB_n} - m\, c^{\circ}_{p,\,A} - n\, c^{\circ}_{p,\,B})/(m + n), \tag{X. 123}$$

$$a_i = \exp \frac{1}{RT}\left[\Delta S^{\circ}_{m,\,i}(T_e - T^{\circ}_{m,\,i}) + \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,\,i}} \Delta c_{p,\,i}^{\circ(S\to L)}(T)\,\mathrm{d}\,T - T_e \int_{T_e}^{T^{\circ}_{m,\,i}} \frac{\Delta c_p^{\circ(S\to L)}(T)}{T}\,\mathrm{d}\,T\right]. \tag{X. 124}$$

Многочисленные машинные эксперименты более чем на 30 системах типа $A^{III} - B^{V}$, $A^{II} - B^{IV}$, $A^{IV} - B^{V}$, $A^{IV} - B^{VI}$, $A^{V} - B^{VI}$ и др. показали, что введение указанных критериев, наряду с расчетом фазовой диаграммы, в пределах ошибки термического анализа обеспечивает вполне надежное восстановление функций термодинамических свойств.

По описанному выше алгоритму была составлена программа на языке ФОРТРАН для микро-ЭВМ ДВК-2М.

Проиллюстрируем, как и в предыдущем случае, возможность рассмотренного выше подхода к решению обратной задачи на примере систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}. В основу расчета были положены следующие свойства чистых компонентов [619, 620].

Алюминий: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{Al}) = -4564{,}744$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{L}(T) = 114{,}9914 + 31{,}75 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 0{,}376 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1}$ Дж/(моль · К);

галлий: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{Ga}) = -5572$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{L}(T) = 126{,}1055 + 26{,}069 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) + 0{,}0011835 \cdot 10^{8}\,\mathrm{T}^{-2} - 0{,}41725 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1} - 1{,}505 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T} + 4{,}017 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{T}^{2}$ Дж/(моль · К);

индий: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{In}) = -6610$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{L}(T) = 136{,}0423 + 27{,}456 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) + 0{,}002117 \cdot 10^{8}\,\mathrm{T}^{-2} - 0{,}28597 \cdot 10^{1}\,\mathrm{T}^{-1} - 5{,}46 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T} + 8{,}367 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{T}^{2}$ Дж/(моль · К);

сурьма: $T^{o}_{m} = 904$ К, $\Delta S_{m} = 21{,}983$ Дж/(моль · К), $\Delta c^{o}_{p} = -0{,}907928 - 15{,}384568 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{T} - 1{,}999952 \cdot 10^{5}\,\mathrm{T}^{-2} + 17{,}936808 \cdot 10^{6}\,\mathrm{T}^{2}$ Дж/(моль · К);

кремний: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{Si}) = -3217$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{S}(T) = 74{,}9243 + 23{,}698 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 0{,}0021755 \cdot 10^{8}\,\mathrm{T}^{-2} + 0{,}54548 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1} + 16{,}525 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T}$ Дж/(моль · К), $\Phi^{*}_{L}(T) = 113{,}02 + 27{,}2 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 4{,}3814 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1}$ Дж/(моль · К);

германий: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{Ge}) = -4636$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{S}(T) = 89{,}864 + 24{,}096 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 0{,}000784 \cdot 10^{8} \cdot 10^{-2} + 0{,}32072 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T}^{-1} + 14{,}935 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T}$ Дж/(моль · К), $\Phi^{*}_{L}(T) = 128{,}0213 + 27{,}6 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 3{,}18992 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1}$ Дж/(моль · К);

олово: $H^{o}_{f,\,0}(\mathrm{Sn}) = -6323$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{S}(T) = 142{,}6494 + 34{,}297 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) - 0{,}0012305 \cdot 10^{8}\,\mathrm{T}^{-2} + 0{,}38453 \cdot 10^{4}\,\mathrm{T}^{-1} - 149{,}785 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{T} + 846{,}567 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{T}^{2}$ Дж/(моль · К), $\Phi^{*}_{L}(T) = 131{,}1917 + 25{,}184 \ln(10^{-4}\,\mathrm{T}) + 0{,}004094 \cdot 10^{8}\,\mathrm{T}^{-2} -$

$- 0{,}81599 \cdot 10^4\ T^{-1} + 10{,}525 \cdot 10^{-4}\ T - 2{,}717 \times$
$\times\ 10^{-8}\ T^2$ Дж/(моль · К);

магний: $H^{\circ}_{f,\,0}(\mathrm{Mg}) = -5000$ Дж/моль, $\Phi^{*}_{S}(T) = 84{,}8491 +$
$+ 22{,}03 \ln(10^{-4}\ T) - 0{,}000101 \cdot 10^8\ T^{-2} + 0{,}20953 \cdot 10^4\ T^{-1} +$
$+ 51{,}13 \cdot 10^{-4}\ T + 9{,}067 \cdot 10^8\ T^2$ Дж/(моль · К), $\Phi^{*}_{L}(T) =$
$= 120{,}7062 + 34{,}3 \ln(10^{-4}\ T) + 0{,}04001 \cdot 10^4\ T^{-1}$ Дж/(моль · К).

Здесь $\Delta c^{\circ}_{p}(T)$ — изменение теплоемкости чистых компонентов, в процессе неравновесной кристаллизации компонентов при температуре T, *остальные обозначения общепринятые.*

Стандартную теплоту образования твердого соединения из твердых компонентов $\Delta H^{\circ}_{f,\,298}$ принимали равной, согласно работам [620, 642, 621], −50350,3; −44141,2; −15564,5; −79286,8; −104181,6 и −73638,4 Дж/моль соответственно для AlSb, GaSb, InSb, Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn. Значения приведенных энергий Гиббса $\Phi^{**}(T)$ для сурьмы и твердых антимонидов элементов третьей группы Периодической системы Д.И. Менделеева заимствовали из справочника [620].

Энергию Гиббса образования твердых соединений Mg_2Si, Mg_2Ge и Mg_2Sn из твердых компонентов рассчитывали по формуле

$$\Delta G^{S}_{f}(T) = \Delta H^{\circ}_{f,\,298} - T\,\Delta S^{\circ}_{f,\,298} + a(T - 298) +$$
$$+ \frac{b \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{c \cdot 10^{-5}}{3}(T^3 - 298^3) -$$
$$- d \cdot 10^6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) - T\left\{ a \ln \frac{T}{298} + \right.$$
$$+ b \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{c \cdot 10^{-5}}{2}(T^2 - 298^2) -$$
$$\left. - \frac{d \cdot 10^6}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right\},$$

где a, b, c и d — коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости твердого соединения Mg_2B^{IV}, заимствованные для Mg_2Si и Mg_2Ge из справочника [528], и оцененные по правилу аддитивности для Mg_2Sn. Величины $\Delta S^{\circ}_{f,\,298}$ принимали согласно работам [620, 621], равными 75,772; 86,190 и 101,797 Дж/моль соответственно для MgSi, Mg_2Ge и Mg_2Sn.

Входные данные по изменению энергии Гиббса при образовании твердых соединений из жидких компонентов, закладываемые в расчет параметров моделей растворов систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}, представлены в табл. 22 в виде коэффициентов a и b уравнений температурной зависимости $\Delta G^{S}_{f}(T)$

$$\Delta G^{S}_{f}(T) = a + b\,T. \qquad \text{(X. 125)}$$

Таблица 22. **Значения коэффициентов a и b в уравнении (X. 125) для соединений $A^{III}Sb$ и Mg_2B^{IV}, использованные в расчетах**

Соединение	Коэффициент в уравнении (X. 125)	
	$-a$, Дж/моль	b, Дж/(моль · К)
AlSb	87584	51,6
GaSb	67508	50,8
InSb	55186	46,2
Mg_2Si	99636	39,8
Mg_2Ge	106040	39,6
Mg_2Sn	66802	32,4

Для аппроксимации термодинамических свойств жидких сплавов в системах A^{III} – Sb и Mg – B^{IV} в качестве концентрационных функций использовали степени x, т.е. принимали $F_e(x) = x^{l-1}$ и $F_e^i(x) = (l-1)x^{l-2}$, где x – атомная доля сурьмы или B^{IV}, а в качестве аппроксимационных функций $\Phi_j(T)$ учитывали только две температурные функции: $\Phi_j = 1$ и $\Phi_2(T) = T$. Это соответствует допущению, что избыточные термодинамические свойства h^E и S^E и соответствующие парциальные мольные величины компонентов растворов A^{III} – Sb и Mg – B^{IV} не зависят от температуры. Погрешность в определении функции отклика оценивали с помощью соотношения (X. 116), учитывая ошибки в определении температуры ликвидуса и в изменении энергии Гиббса при образовании твердых соединений из жидких компонентов ($\delta_{\Delta G_f^S}$). Значения теплот смешения $h^{E\,э}$ расплавов $A^{III}Sb$ и Mg_2B^{IV} при температуре плавления соответствующих соединений были получены нами на основе термохимических данных [620, 621] или брались непосредственно из экспериментальных измерений. Оценки погрешностей $\delta_в$ и $\delta_т$, а также принимаемые величины h^E расплавов соединений при температуре их плавления для рассматриваемых систем сведены в табл. 23.

Таблица 23. **Значения $\delta_т$, $\delta_в$ и $h^{E\,э}$ для систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}**

Система	$\delta_т$, К	$\delta_в$, Дж/моль	$-h^{E\,э}$, Дж/моль
Al – Sb	10	282	3780
Ga – Sb	5	190	1201
In – Sb	4	248	3263
Mg – Si	7	190	19276
Mg – Ge	10	246	22337
Mg – Sn	8	102	14573

Решение выбирали, последовательно перебирая различные математические модели раствора, начиная с регулярной и кончая 12-параметрической, с опорой на критериальные условия (X. 113), (X. 114) и (X. 117). Проиллюстрируем подробно возможности предлагаемого под-

хода к решению обратной задачи на примере системы In Sb, для которой имеется комплекс надежно установленных экспериментальных данных.

В основу расчета для этой системы были положены данные по фазовым равновесиям, полученные в работах [397, 617], и результаты экспериментов, выполненных нами дополнительно методом ДТА для сплавов с содержанием до 10 % (ат.) Sb и в области соединения InSb. В итоге был составлен основной массив данных по кривой ликвидуса, который использовали в расчетах. Кроме того, для оценки влияния входной информации на стабильность решения обратной задачи отдельно проводили машинные эксперименты с массивом данных работы [643].

Оценка погрешности для функции отклика при допущении ошибок в определении температуры ($\delta T = \pm 4$ К) и в изменении энергии Гиббса при образовании твердого антимонида индия из жидких компонентов ($\delta_{\Delta G_f^S} = \pm 370$ Дж/моль) составила суммарную величину $\delta_в \approx$ ≈ 250 Дж/моль. Величина теплоты смешения $h^{E\,э}$ расплава In – Sb из жидких компонентов при температуре плавления соединения была получена на основе калориметрических данных [289] и составила ~ -3300 Дж/моль.

Численные значения найденных коэффициентов для моделей, учитывающих вклад избыточной энтропии смешения в системе In – Sb, приведены в табл. 24. В этой же таблице для сравнения представлены результаты расчетов с использованием тех же моделей, но без применения метода регуляризации ($\alpha = 0$). Результаты расчетов по моделям с нулевой избыточной энтропией смешения, несмотря на стабильность решения, нами отброшены как не удовлетворяющие условию (X. 114). Из анализа данных табл. 24 следует, что использование рассматриваемого метода стабилизирует решение обратной задачи по вариации числа параметров модели, тогда как расчеты с коэффициентом регуляризации $\alpha = 0$ оказываются крайне нестабильными.

Предложенный метод решения обратной задачи дает также устойчивый результат для вариации входной информации по массиву данных термического анализа. Проведенные нами машинные эксперименты с введением возмущений в исходный массив данных в пределах 10 К показали, что это не приводит к катастрофическим изменениям решения, наблюдавшимся в работе [248] при возмущении входной информации на уровне 5 К. Таким образом, предлагаемый нами метод решения обратной задачи позволяет получать устойчивые решения по входной информации и по вариации числа параметров модели раствора. Из табл. 24 следует, что заданным критериальным условиям (см. табл. 23) с достаточно хорошей степенью приближения удовлетворяют все модели раствора, начиная с четырехпараметрической. Расчет термодинамических свойств проиллюстрируем на 12-параметрической модели, являющейся наиболее сложной из рассмотренных нами гибких моделей.

Диаграмма состояния In – Sb, рассчитанная нами описанным мето-

Таблица 24. **Результаты расчетов параметров моделей растворов в системе In – Sb методом регуляризации с использованием сингулярного разложения**

Модель*	Без регуляризации						На основе метода регуляризации					
	s_b, Дж/моль	s_T, К	$\lvert h^{Ep}-h^{Eэ}\rvert$, Дж/моль	Значения параметров			α	s_b, Дж/моль	s_T, К	$\lvert h^{Ep}-h^{Eэ}\rvert$, Дж/моль	Значения параметров	
				i	γ_{i1}	γ_{i2}					i	γ_{i1}	γ_{i2}
КР	347	9,9	2580	1	–23196	11,7	0,05	4404	11,7	521	1	–15021	0,22
4П	98	6,6	6847	1	–5248	–15,4	0,003	252	3,8	396	1	–12838	–7,1
				2	–70208	99					2	–3384	15,5
6П				1	–19016	12,9					1	–14724	–2,54
	62	6,6	3136	2	94517	96	0,01	246	4,3	442	2	–1736	4,51
				3	110667	–115					3	3493	4,30
				1	–43011	59,8					1	–14677	–2,55
				2	–58032	–28,3					2	–2724	4,78
8П	44	7,2	4044	3	262881	–185	0,008	239	4,0	513	3	4962	5,8
				4	–182088	166					4	–1543	–0,91
				1	–41342	55,9					1	–14322	–2,77
				2	–27208	–70,8					2	–4628	4,45
10П	47	6,9	4086	3	136105	21,1	0,006	214	3,4	534	3	6724	7,82
				4	–68492	–66,7					4	1283	1,670
				5	2995	47,1					5	–4523	–3,43
				1	–60868	95					1	–14119	–2,97
				2	27083	–242					2	–4866	3,97
				3	269115	162					3	6602	7,82
12П	46	4,1	2580	4	–439738	–94	0,006	207	3,5	475	4	2513	2,88
				5	158908	267					5	–2063	–1,216
				6	50375	205					6	–4222	–3,07

* КР – квазирегулярная 4П, 6П, 8П, 10П и 12П – четырех-, шести-, восьми-, десяти- и двенадцатипараметрическая модель.

дом при значении параметра регуляризации α = 0,015, хорошо совпадает с экспериментальными данными. На рис. 117 представлены результаты расчетов термодинамических свойств. Нетрудно видеть, что рассчитанная нами концентрационная зависимость теплоты смешения (кривая *2* на рис. 117, *а*) хорошо согласуется с экспериментальными данными Б. Пределя [289] и самосогласованными данными И.А. Мержанова и др. (пунктирная кривая) [604].

Столь же обнадеживающая картина наблюдается и в отношении активности компонентов (рис. 117, *б*). Результат нашего расчета (рис. 117, *б*, сплошные линии *2*) очень хорошо согласуется с данными Х. Хошино и др. [627]. Расчеты избыточной энтропии смешения показывают (рис. 111, *в*), что по абсолютной величине она невелика. Если привязываться к температуре плавления антимонида индия, для которой вводилась контрольная точка по теплоте, то результат нашего расчета (рис. 117, *в*, кривая *2*) приближается к самосогласованным данным И.А. Мержанова и др. [604], но отличается от экспериментальных данных Х. Хошино [627]. Расхождение следует отнести на счет неадекватности модели в части, касающейся температурной независимости h^E и s^E. Выполненные нами расчеты с введением других значений коэффициентов регуляризации (рис. 117, кривые *3* – *5*) показывают, что можно приблизить получаемый результат к тем или иным экспериментальным данным по h^E. При этом активности компонентов изменяются очень слабо, а теплоты смешения, сохраняя общий характер концентрационной зависимости, изменяются по глубине залегания минимума в пределах (–2500) ÷ (–3700) Дж/моль (рис. 177, *а*, кривые *3* – *5*), что соответствует отклонениям от кривой *2*, проходящей через принятую опорную точку в пределах ошибки эксперимента. В этой связи на графике $h^E \sim f(x_{Sb})$ нанесены также данные работ Х. Хошино [627] и К. Итагаки [628], совпадающие с расчетными кривыми *3* и *5*. Соответствующие среднеквадратичные рассогласования по кривой ликвидуса составляют 3,5; 5,3 и 10,1 К. На основе анализа результатов расчета с различными параметрами регуляризации следует, что избыточная энтропия смешения наиболее чувствительна к модели раствора. Значения коэффициентов выбранных моделей для остальных рассматриваемых систем $A^{III} - B^{V}$ и Mg – B^{IV}, приведены в табл. 25. В этой же таблице для сравнения представлены результаты расчетов с использованием тех же моделей, но без применения метода регуляризации (ϵ = 0). Наблюдаемая картина аналогична показанной выше для системы In – Sb.

На рис. 113 – 120 приведены диаграммы состояния систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV} и концентрационные зависимости термодинамических свойств, рассчитанные описанным выше методом при выбранных значениях параметра регуляризации (табл. 25) в сопоставлении с экспериментальными данными и результатами расчетов в нелинейном варианте решения обратной задачи. Видно, что результаты расчета фазовых диаграмм практически полностью совпадают с экспериментом. Рассчитанные нами концентрационные зависимости теплот смешения

Таблица 25. **Значения критериев s_T, s_b, h^E и параметры выбранных моделей растворов для систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}, рассчитанные методом регуляризации с использованием сингулярного разложения**

Система	Модель	$\alpha = 0$						$\alpha \neq 0$					
		s_b, Дж/моль	s_T, К	h^E ($x_2 = n/(m+n)$) Дж/моль	i	γ_{i1}	γ_{i2}	α	s_b, Дж/моль	s_T, К	i	γ_{i1}	γ_{i2}
Al – Sb	6П	143	6,1	–10836	1	–50585	47,7	0,0016	271	8,0	1	–11426	10,5
					2	387	–45,5				2	–12795	–7,7
					3	28401	8,7				3	2042	2,2
Ga – Sb	6П	36	1,1	565	1	11355	–20,2				1	–3505	–3,5
					2	–49162	50,4	0,15	192	5,7	2	928	–1,0
					3	61923	–64,8				3	138	0,0
Mg – Si	6П	180	7,4	–22635	1	–73052	32,6				1	–75186	27,1
					2	–129746	90,7	0,00002	196	7,0	2	–64475	40,1
					3	130080	–91,0				3	90123	–36,1
Mg – Se	8П				1	–84642	160				1	–101922	32,0
					2	–347690	196,2	0,00002	242	10,1	2	–35719	–83,4
		122	5,3	–22259	3	1181562	–832,2				3	181376	67,7
					4	–834708	647,7				4	–57363	–52,7
Mg – Sn	12П				1	–16125	–24,6				1	–40192	0,08
					2	129202	66,9				2	–51170	–4,8
		54	3,3	–12468	3	48032	95,5	0,00005	94	6,2	3	59120	70,5
					4	68659	–9,8				4	10979	2,6
					5	33183	–87,2				5	–10069	–40,4
					6	–499	–104,2				6	11632	–42,5

всех систем также хорошо согласуются с экспериментальными данными. Такая же картина наблюдается и для активностей компонентов. Незначительные отклонения расчетных значений термодинамических свойств от экспериментальных, по нашему мнению, объясняются неадекватностью модели и эксперимента из-за неучета температурной зависимости h^E, s^E, ошибками во входной информации и неполной согласованностью всех вводимых в расчет данных.

Расчетные зависимости избыточной энтропии смешения от состава в системах A^{III} – Sb и Mg – B^{IV} показаны на рис. 116 – 120, *в* (кривые *2*).

В заключение отметим, что помимо рассмотренных систем A^{III} – Sb и Mg – B^{IV}, нами были исследованы также другие системы с полупроводниковыми промежуточными фазами (в общей сложности 32 системы) и получены аналогичные результаты. Таким образом, предлагаемый метод решения обратной задачи позволяет преодолеть основные вычислительные трудности, связанные с ее некорректностью и получить стабильные решения по прогнозированию термодинамических свойств на основе данных по фазовым равновесиям.

Если сравнивать между собой два рассмотренных варианта решения (нелинейный и линейный), то предпочтение безусловно следует отдать последнему. Он позволяет получать более стабильные решения, менее чувствителен к возмущениям во входных данных, дает возможность использовать более сложные гибкие модели при одной и той же дополнительной термодинамической информации, отличается значительным быстродействием при счете.

Для успешного дальнейшего развития проблемы, на наш взгляд, помимо совершенствования сугубо математических методов решения и создания на их основе эффективных алгоритмов, необходима разработка таких универсальных моделей растворов, которые бы максимально удовлетворяли термодинамическим критериям и в рамках единой модели охватывали различные классы растворов с разным характером межмолекулярного взаимодействия.

Глава XI.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. Постановка задачи

Рассмотренные выше принципы анализа химических и фазовых равновесий в двухкомпонентных системах могут быть распространены на многокомпонентные системы.

Установление равновесия в многокомпонентной многофазной системе играет важную роль в технологии полупроводниковых материалов и структур [644], поскольку оно лежит в основе таких важнейших процессов, как эпитаксиальное получение многослойных структур, га-

зотранспортное легирование и т.д. Указанные процессы протекают с осаждением полупроводниковой фазы определенного состава из сложной смеси, включающей различные вещества, число которых может достигать несколько десятков. Естественно, что выбор оптимального состава такой смеси экспериментальным варьированием концентраций исходных веществ при одновременной оптимизации условий проведения процесса опытным путем практически невозможен, так как это потребовало бы огромных затрат времени. Принципиальное решение данной задачи возможно на основе термодинамического моделирования указанного процесса при использовании компьютерной техники [645 – 651].

Теоретическую основу наиболее общих термодинамических методов расчета равновесного состояния изолированной многокомпонентной многофазной системы составляет принцип равновесия Гиббса [1]. В зависимости от конкретных условий, характеризующих состояние данной системы, он может быть выражен в терминах различных термодинамических функций, например энтропии, энергии Гиббса или Гельмгольца, энтальпии, внутренней энергии.

В соответствии с этим разработаны различные программные комплексы, обеспечивающие решение указанных задач на ЭВМ [652 – 655]. Данные комплексы отличаются известной универсальностью, однако из-за специфики рассматриваемого процесса (большое число молекулярных форм разных веществ, различия в их концентрациях, достигающие многих порядков, отсутствие ионизированных частиц в газовой фазе и т.п.) и его широкого промышленного распространения необходима разработка эффективных алгоритмов и создание на их основе специальных программ, отличающихся сравнительно малым объемом оперативной памяти и возможностью использования их на мини- или микро-э.в.м. в интерактивном режиме.

Нами разработан [41] алгоритм компьютерного моделирования равновесного состава многокомпонентной изолированной гетерофазной системы с произвольным числом протекающих в ней химических и фазовых реакций на основе минимизации энергии Гиббса.

Математическая формулировка задачи сводится к использованию общих принципов термодинамического равновесия применительно к рассматриваемой системе с последующим поиском экстремума нелинейного функционала G при линейных ограничениях на переменные. В этом случае, зная исходный состав системы, можно получить конечный результат, не задаваясь вопросом о путях достижения равновесия. Этот метод в последнее время с успехом применялся для моделирования процессов газофазной эпитаксии различных индивидуальных соединений.

Рассмотрим образованную из 7 элементов закрытую систему, которая в момент достижения равновесия включает в себя газовую фазу с произвольным числом молекулярных форм и набор конденсированных фаз (индивидуальные вещества, жидкие и твердые растворы).

Задаваясь определенными значениями давления и температуры, определим равновесный состав изолированной системы путем поиска минимального значения функционала энергии Гиббса вида:

$$G = \sum_{i=1}^{I} n_i [c_i + \ln (n_i / \sum_{i=1}^{I} n_i) + \ln \varphi_i] +$$

$$+ \sum_{l=1}^{L} \sum_{s=1}^{S} n_s^l [c_s^l + \ln (n_s^l / \sum_{s=1}^{S} n_s^l) + \ln \gamma_s^l] + \sum_{k=1}^{k} n_k c_k \qquad \text{(XI. 1)}$$

при наличии ограничений в виде уравнений материального баланса

$$\sum_{i=1}^{I} a_{ij} n_i + \sum_{l=1}^{L} \sum_{s=1}^{S} a_{js}^l n_s^l + \sum_{k=1}^{k} a_{jk} n_k = b_j \quad (j = 1 - J) \qquad \text{(XI. 2)}$$

и неравенств

$$n_i \geqslant 0 \ (i = 1 \div \text{I}), \quad n_s^l \geqslant 0 \ (s = 1 \div s; \ l = 1 \div L),$$
$$n_k \geqslant 0 \ (k = 1 \div K), \qquad \text{(XI. 3)}$$

где нижние индексы i, s, k относятся к газовой фазе, конденсированным раствором и индивидуальным веществам соответственно, n — числом молей составляющей системы; значения c_i рассчитывают при помощи следующих выражений:

$$c_i = \frac{\Delta H^{\circ}_{f,\,298}{}^{(i)}}{RT} - \frac{\Phi_i^{**}}{R} + \ln p;$$

$$c_{(s,\,k)} = \frac{\Delta H^{\circ}_{f,\,298}{}^{(s,\,k)}}{RT} - \frac{\Phi^{**}_{(s,\,k)}}{R} \qquad \text{(XI. 4)}$$

или

$$c_i = \frac{\Delta H^{\circ}_{f,\,0}{}^{(i)}}{RT} - \frac{\Phi_i^{*}}{R} + \ln p;$$

$$c_{(s,\,k)} = \frac{\Delta H^{\circ}_{f,\,0}{}^{(s,\,k)}}{RT} - \frac{\Phi^{*}_{(s,\,k)}}{R}, \qquad \text{(XI. 5)}$$

где $\Delta H^{\circ}_{f,\,298}$, $\Delta H^{\circ}_{f,\,0}$, Ф**, Ф* — энтальпия образования из простых веществ в стандартном состоянии и приведенная энергия Гиббса (функция Массье — Планка) составляющей системы при 298, 15 и 0 К соответственно.

Соотношения (XI. 1) — (XI. 3) представляют математическую формулировку рассматриваемой задачи в общем виде. Конкретное решение задачи основано на привлечении различных модельных представлений о поведении растворов.

2. Алгоритм поиска минимума энергии Гиббса гетерогенной системы с идеальными растворами

Допустим, что рассматриваемая система в момент достижения равновесия включает в себя идеальную газовую фазу с произвольным числом молекулярных форм и набор конденсированных фаз (индивидуальные вещества, а также идеальные жидкие и твердые растворы).

Полагая значения φ_i и γ_s в выражении (XI. 1) равными единице, можем записать:

$$G(n_i,\ n_s,\ n_k) = \sum_{i=1}^{I} [c_i + \ln (n_i / \sum_{i=1}^{I} n_i)] +$$

$$+ \sum_{e=1}^{E} \sum_{s=1}^{S} n_s^l [c_s^l + \ln (n_s^l / \sum_{s=1}^{S} n_s^l)] + \sum_{k=1}^{k} n_k c_k . \qquad \text{(XI. 6)}$$

Одновременно с условием равновесия (XI. 6) для закрытой системы должны быть справедливы уравнения материального баланса (XI. 2). Кроме того, из физических соображений должны соблюдаться неравенства (XI. 3).

Задачу нахождения минимума функционала (XI. 6) при учете ограничений в виде равенства (XI. 2) можно свести к поиску безусловного экстремума другой функции, используя известный метод неопределенных множителей Лагранжа (см. [656]).

Составим функционал в виде

$$G(n_i,\ n_s,\ n_k,\ \lambda_j) = \sum_{i=1}^{I} n_i [c_i + \ln (n_i / \sum_{i=1}^{I} n_i)] +$$

$$+ \sum_{e=1}^{E} \sum_{s=1}^{S} n_s^l [c_s^l + \ln (n_s^l / \sum_{s=1}^{S} n_s^l)] + \sum_{k=1}^{k} n_k c_k +$$

$$+ \sum_{j=1}^{J} \lambda_j (\sum_{i=1}^{I} a_{ij} n_i + \sum_{e=1}^{E} \sum_{s=1}^{S} a_{js}^l n_s^l + \sum_{k=1}^{k} a_{jk} n_k - b_j), \qquad \text{(XI. 7)}$$

где λ_j – множители Лагранжа.

На основе этой формулы необходимое и достаточное условие минимума G выражается системой уравнений с неизвестными n и λ:

$$\ln (n_i/P) = \sum_{j=1}^{J} a_{ij} \lambda_j - c_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, I),$$

$$\ln (n_s^l/Q_l) = \sum_{j=1}^{J} a_{js}^l = \lambda_j - c_s^l, \quad (s = 1, 2, \ldots, s); \ (e = 1, 2, \ldots, E),$$

$$\sum_{j=1}^{J} a_{jk} n_k - c_k = 0, \quad (k = 1, 2, \ldots, K), \qquad \text{(XI. 8)}$$

$$\sum_{i=1}^{I} a_{ji} n_i + \sum_{e=1}^{E} \sum_{s=1}^{S} a_{js}^l n_s^l + \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0, \ (j = 1, 2, \ldots, J),$$

где

$$P = \sum_{i=1}^{I} n_i , \qquad \text{(XI. 9)}$$

$$Q_l = \sum_{s=1}^{S} n_s^l . \qquad \text{(XI. 10)}$$

Выразив n_i и n_s из первых двух уравнений системы (XI. 8) и подставив их значения в уравнение материального баланса [последнее в системе (XI. 8) равенство], получим

$$P \sum_{i=1}^{I} a_{ji} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{ji} \lambda_j \quad c_i \Big) + \sum_{e=1}^{E} Q_l \sum_{s=1}^{S} a_{js}^{l} \times$$

$$\times \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{js}^{l} \lambda_j - c_s^{l} \Big) + \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0. \qquad \text{(XI. 11)}$$

С учетом соотношений

$$\sum_{i=1}^{I} (n_i/P) = 1, \quad \sum_{s=1}^{S} (n_s^{l}/Q_l) = 1 (e = 1 \div E) \qquad \text{(XI. 12)}$$

составим окончательную систему уравнений с неизвестными λ, P, Q_l, n_k, решение которой позволяет рассчитать равновесные значения различных термодинамических параметров в системе, состоящей из газовой фазы и набора конденсированных фаз постоянного и переменного состава:

$$P \sum_{i=1}^{I} a_{ji} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{ji} \lambda_j - c_j \Big) +$$

$$+ \sum_{e=1}^{E} Q_l \sum_{s=1}^{S} a_{js}^{l} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{js}^{l} \lambda_j - c_s^{l} \Big) +$$

$$+ \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0, \quad (j = 1 \div J), \qquad \text{(XI. 13)}$$

$$\sum_{i=1}^{I} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{ji} \lambda_j - c_i \Big) = 1,$$

$$\sum_{s=1}^{S} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{js}^{l} \lambda_j - c_s^{l} \Big) = 1, \quad (s = 1 \div S, \quad e = 1 \div E),$$

$$\sum_{j=1}^{J} a_{jk} n_k - c_k = 0, \quad (k = 1 \div K).$$

Система (XI. 13) имеет $(J + E + K + 1)$ уравнений и такое же число неизвестных, причем ее размерность не зависит от общего числа молекулярных форм, учитываемых при равновесии, и может быть значительно меньше него.

Из уравнений (XI. 13) легко вытекают соотношения, используемые при описании более частных случаев. При проведении расчетов на основе системы уравнений (XI. 13) в каждом конкретном случае априори задаются все возможные молекулярные формы веществ, а также все возможные фазы, число которых в принципе может и не удовлетворять правилу фаз Гиббса.

В этой связи систему уравнений (XI. 13) представим в следующей форме:

$$\text{I)} \; P \sum_{i=1}^{I} a_{ji} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} a_{ji} \lambda_j - c_i \Big) + \sum_{e=1}^{E} Q_l \sum_{s=1}^{S} a_{js}^{l} \exp \times$$

$$\times \Big(\sum_{j=1}^{J} a_{js}^{l} \lambda_j - c_s^{l} \Big) + \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, J),$$

$$\text{II)}\ \nu_g\Big[\sum_{i=1}^{I}\exp\Big(\sum_{j=1}^{J}a_{ji}\lambda_j - c_i\Big) - 1\Big] = 0, \qquad \text{(XI. 14)}$$

$$\text{III)}\ \nu_l\Big[\sum_{s=1}^{J}\exp\Big(\sum_{j=1}^{J}a^l js\,\lambda_j - c^l_s\Big) - 1\Big] = 0\ \ (e = 1, 2, \ldots, E),$$

$$\text{IV)}\ \nu_k\Big(\sum_{j=1}^{J}a_{jk}\lambda_j - c_k\Big) = 0\ \ (k = 1, 2, \ldots, K),$$

где ν_g, ν_e, ν_k – формальные параметры, смысл которых поясняется ниже.

Предлагается следующая схема решения системы уравнений (XI. 14).

1. Автоматический выбор начальных приближений по специальной программе, в основу которой положен метод решения линейной системы уравнений.

2. Решение уравнений (XI. 14) с помощью модифицированного метода Ньютона: а) регуляризованный метод, б) непрерывный аналог метода.

3. Если какое-либо значение из P, Q_e, n_k на i-той итерации стало меньше нуля, то осуществляют следующую коррекцию системы (XI. 14):

$$\begin{aligned}
&\nu_g^{(i+1)} = 0,\ P^{(i+1)} = 0,\ \text{если}\ P^{(i+1)} < 0,\\
&\nu_l^{(i+1)} = 0,\ Q_l^{(i+1)} = 0,\ \text{если}\ Q_l^{(i+1)} < 0,\\
&\nu_k^{(i+1)} = 0,\ n_k^{(i+1)} = 0,\ \text{если}\ n_k^{(i+1)} < 0.
\end{aligned} \qquad \text{(XI. 15)}$$

4. Добавление исключенных фаз (см., например, работу [657]). Для тех фаз, у которых значение $\nu = 0$, на данной итерации производится проверка при помощи следующих неравенств для конденсированных растворов:

$$\sum_{s=1}^{S}\exp\Big(\sum_{j=1}^{J}a^l_{js}\lambda_j - c^l_s\Big) - 1 \geqslant 0,$$

для газовой фазы:

$$\sum_{i=1}^{I}\exp\Big(\sum_{j=1}^{J}a_{ji}\lambda_j - c_i\Big) - 1 \geqslant 0, \qquad \text{(XI. 16)}$$

для индивидуальных конденсированных фаз:

$$\sum_{j=1}^{J}a_{jk}\lambda_j - c_k \geqslant 0. \qquad \text{(XI. 17)}$$

Если для какой-либо исключенной фазы соответствующее неравенство из соотношений (XI. 16) или (XI. 17) выполняется, то значение ν для нее становится равным 1, а значение P, Q_l или n_k полагается равным ξ, где ξ – малое число меньше единицы (в нашем алгоритме $\xi = 0{,}1$). Таким образом, фаза снова участвует в решении системы (XI. 14).

5. Если значения левых частей всех уравнений в (XI. 14) меньше заданной точности ϵ, то итерационный процесс заканчивается. В противном случае – переход к пункту 2.

Для решения системы нелинейных уравнений типа (XI. 14) можно воспользоваться одним из численных методов, описанных в работе [614]. Однако, как показывает практика, скорость сходимости численных методов при решении системы (XI. 14) недостаточно велика, и сама возможность сходимости существенно зависит от выбора начальных приближений. Наиболее эффективными методами решения систем нелинейных уравнений, разрабатываемыми в последние годы, являются различные модификации метода Ньютона, направленные на устранение знакопеременности матрицы Якоби и использующие выбор оптимального шага поиска.

Классическая запись непрерывного аналога метода Ньютона для решения системы нелинейных уравнений

$$F(x) = 0, \quad F = \left\{ F_1, F_2, \ldots, F_n \right\}, \quad x = \left\{ x_1, x_2, \ldots, x_n \right\} \qquad \text{(XI. 18)}$$

имеет следующий вид:

$$x^{i+1} = x^i - r^i [F'(x^i)]^{-1} F(x^i), \qquad \text{(XI. 19)}$$

где $[F'(x^i)]^{-1}$ – матрица, обратная матрице Якоби в точке x^i, r^i – шаг на i-той итерации.

При решении этим методом системы (XI. 18) возникают следующие трудности: а) приращение аргумента $\Delta x^i = -r^i [F'(x^i)]^{-1} F(x^i)$ вдали от решения x^* превосходит абсолютное значение x^i и итерационный процесс становится расходящимся; б) вблизи решения эквивалентная схеме (XI. 19) линейная система $F'(x^i)\,\Delta x^i = -r^i F(x^i)$ для определения приращения аргумента становится некорректной, что приводит к резкому уменьшению скорости сходимости итерационного процесса; в) вследствие накопления ошибок при вычислениях на ЭВМ возможно нарушение положительной определенности матрицы Якоби, в результате чего по направлениям, соответствующим малым собственным значениям матрицы Якоби, или совсем не происходит движения, или направление движения становится знакопеременным (колебательный процесс).

Для устранения указанных трудностей в данной работе нами предлагается отказаться от обращения матрицы Якоби, используя эквивалентную схеме (XI. 19) линейную относительно Δx^i систему уравнений в виде

$$[F'(x^i)]\,\Delta x^i = -r^i F(x^i), \qquad \text{(XI. 20)}$$

где

$$\Delta x^i = x^{i+1} - x^i. \qquad \text{(XI. 21)}$$

Применительно к уравнениям системы (XI. 14) схема (XI. 20) имеет вид

$$\begin{vmatrix} F'^{\mathrm{I}}_{\lambda_j} & F'^{\mathrm{I}}_{P} & F'^{\mathrm{I}}_{Q_l} & F'^{\mathrm{I}}_{n_k} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F'^{\mathrm{IV}}_{\lambda_j} & F'^{\mathrm{IV}}_{P} & F'^{\mathrm{IV}}_{Q_l} & F'^{\mathrm{IV}}_{n_k} \end{vmatrix} \cdot \Delta x^i = -r^i F(x^i), \qquad \text{(XI. 22)}$$

где $F(x^i)$ – вектор значений левой части уравнений системы (XI. 14) в точке x^i;

$$F'^{\mathrm{I}}_{\lambda_j} = F'_{zy} = P \sum_{i=1}^{I} a_{zi}\, a_{yi} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, a_{ji} - c_i \Big) +$$

$$+ \sum_{e=1}^{E} Q_l \sum_{s=1}^{S} d^l_{zs}\, d^l_{ys} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, d^l_{js} - c^l_s \Big) \quad (z =$$

$$= 1 \div J, \quad y = 1 \div J), \tag{XI. 23}$$

$$F'^{\mathrm{I}}_{P} = F'_{zy} = \nu_y \sum_{i=1}^{I} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, a_{ji} - c_i \Big) \quad (z =$$

$$= 1 \div J, \quad y = 1 \div J), \tag{XI. 24}$$

$$F'^{\mathrm{I}}_{Q_l} = F'_{zy} = \nu_y \sum_{s=1}^{S} a^y_{zs} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, a^y_{js} - c^y_s \Big),$$

$$\Big\{ z = 1 \div J, \; y = (J + 2) \div (J + 1 + E) \Big\}, \tag{XI. 25}$$

$$F'^{\mathrm{I}}_{n_k} = F'_{zy} = a_{zy}\, \nu_y \Big\{ z = 1 \div J, \; y = (J + E +$$

$$+ 2) \div (J + E + K + 1) \Big\}, \tag{XI. 26}$$

$$F'^{\mathrm{II}}_{\lambda_j} = F'_{zy} = \nu_z \sum_{i=1}^{I} a_{yi}\, \xi\sigma\rho \Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, a_{ji} - c_i \Big),$$

$$(z = 1 \div J, \; y = 1 \div J), \tag{XI. 27}$$

$$F'^{\mathrm{II}}_{P} = F'^{\mathrm{II}}_{Q_l} = F'^{\mathrm{II}}_{n_k} = F'_{zy} = 0 \Big\{ z = 1 \div J, \; y =$$

$$= (1 + J) \div (J + E + K + 1) \Big\}, \tag{XI. 28}$$

$$F'^{\mathrm{III}}_{\lambda_j} = F'_{zy} = \nu_z \sum_{s=1}^{S} a^z_{ys} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j\, a^z_{js} - c^z_s \Big),$$

$$\Big\{ z = (2 + J) \div (J + 1 + E), \; y = 1 \div J \Big\}, \tag{XI. 29}$$

$$F'^{\mathrm{III}}_{P} = F'^{\mathrm{III}}_{Q_l} = F'^{\mathrm{III}}_{n_k} = F'_{zy} = 0 \Big\{ z = (2 + J) \div (J + 1 + E),$$

$$y = (1 + J) \div (J + E + K + 1) \Big\}, \tag{XI. 30}$$

$$F'^{\mathrm{IV}}_{\lambda_j} = F'_{zy} = \nu_z\, a_{yz} \Big\{ z = (2 + J + E) \div (J + 1 +$$

$$+ E + K), \; y = 1 \div J \Big\}, \tag{XI. 31}$$

$$F'^{\mathrm{IV}}_{P} = F'^{\mathrm{IV}}_{Q_l} = F'^{\mathrm{IV}}_{n_k} = F'_{zy} = 0 \Big\{ z = (2 + J + E) \div (J +$$

$$+ 1 + E + K), \; y = (1 + J) \div (J + 1 + E + K) \Big\}. \tag{XI. 32}$$

Систему линейных уравнений (XI. 22) решали с помощью метода сингулярного разложения [414]. Алгоритм решения системы (XI. 22) очень чувствителен к начальным приближениям неизвестных λ_j, P, Q_l, n_k, при неудачном выборе которых итерационный процесс может расходиться. Поэтому мы используем специальную программу выбора начальных приближений. Кроме того, число обусловленности матри-

цы Якоби $\mathrm{cond}\,[F'(x^i)]$ (см. работу [415]) может быть довольно большим и превышать заданное пороговое значение, например, принимавшееся нами равным 10^{16}, что также приводит к расходящемуся или колебательному итерационному процессу [614]. В этом случае мы предлагаем использовать при решении (XI. 22) метод регуляризации по А.Н. Тихонову [407], что позволяет сделать матрицу Якоби положительно определенной, а итерационный процесс сходящимся.

При этом система (XI. 14) приобретает вид:

$$\left\{ \beta\,[E] + [F'(x)]^{\mathrm{T}}\,[F'(x)] \right\} \Delta x = -[F'(x)]^{\mathrm{T}} F(x)\,, \qquad \text{(XI. 33)}$$

где $\beta = \alpha \| F(x) \|$, $\alpha > 0$; E – единичная матрица; $[F'(x)]^{\mathrm{T}}$ – матрица, транспортированная к $[F(x)]$.

Следующее приближение вычисляют по формуле

$$x^{i+1} = x^i + \gamma\,\Delta x^i, \qquad \text{(XI. 34)}$$

где

$$\gamma = \begin{cases} R/\max\left\{ |\Delta x^i| \right\}, & \text{если } \max\left\{ |\Delta x^i| \right\} > R\,, \\ R, & \text{если } \max\left\{ |\Delta x^i| \right\} \leqslant R\,. \end{cases} \qquad \text{(XI. 35)}$$

В данной схеме величину α подбирают экспериментально для каждой конкретной системы или находят из условия минимизации нормы $\| F(x^i, \alpha \|$ на каждом шаге итерационного процесса. Параметр R задает границы изменения переменных, в которых матрица решаемой системы нелинейных уравнений достаточно хорошо аппроксимируется квадратичной функцией. Величину R также подбирают экспериментально.

Преимущества предлагаемой схемы расчета следующие:

1) умножение матрицы Якоби на транспортированную к ней позволяет избежать тех направлений поиска, которые соответствуют малым собственным значениям матрицы Якоби; это предотвращает появление "ложных" направлений поиска при накапливании ошибок округлений в процессе вычислений на ЭВМ;

2) добавление к диагонали матрицы Якоби величины β делает эту матрицу заведомо положительно определенной;

3) вычисляемая по формулам (XI. 35) величина шага поиска позволяет получать оптимальный шаг в выбранном направлении и устранять колебания итерационного процесса.

Схема, естественно, не лишена недостатка: для решения системы уравнений (XI. 33) требуется большее количество машинного времени, чем для системы (XI. 22). Однако указанный недостаток можно устранить, используя формулу (XI. 33) не на каждой итерации, а только на первых двух – трех. В дальнейшем, если позволяет число обусловленности, можно полностью переключиться на вычисления по схеме, аналогичной (XI. 22), используя выбор оптимального шага путем одномерной минимизации нормы $\| F(x^i, r) \|$ по параметру r.

Перечислим основные особенности предлагаемого алгоритма, отличающие его от описанных в работах [652 - 655]:

1) специальная программа значительно сокращает время выбора начальных приближений, так как основана на решении системы линейных уравнений, что позволяет избегать применения итерационных процедур, таких как наискорейший спуск [652], метод сопряженных градиентов [658] и прочие;

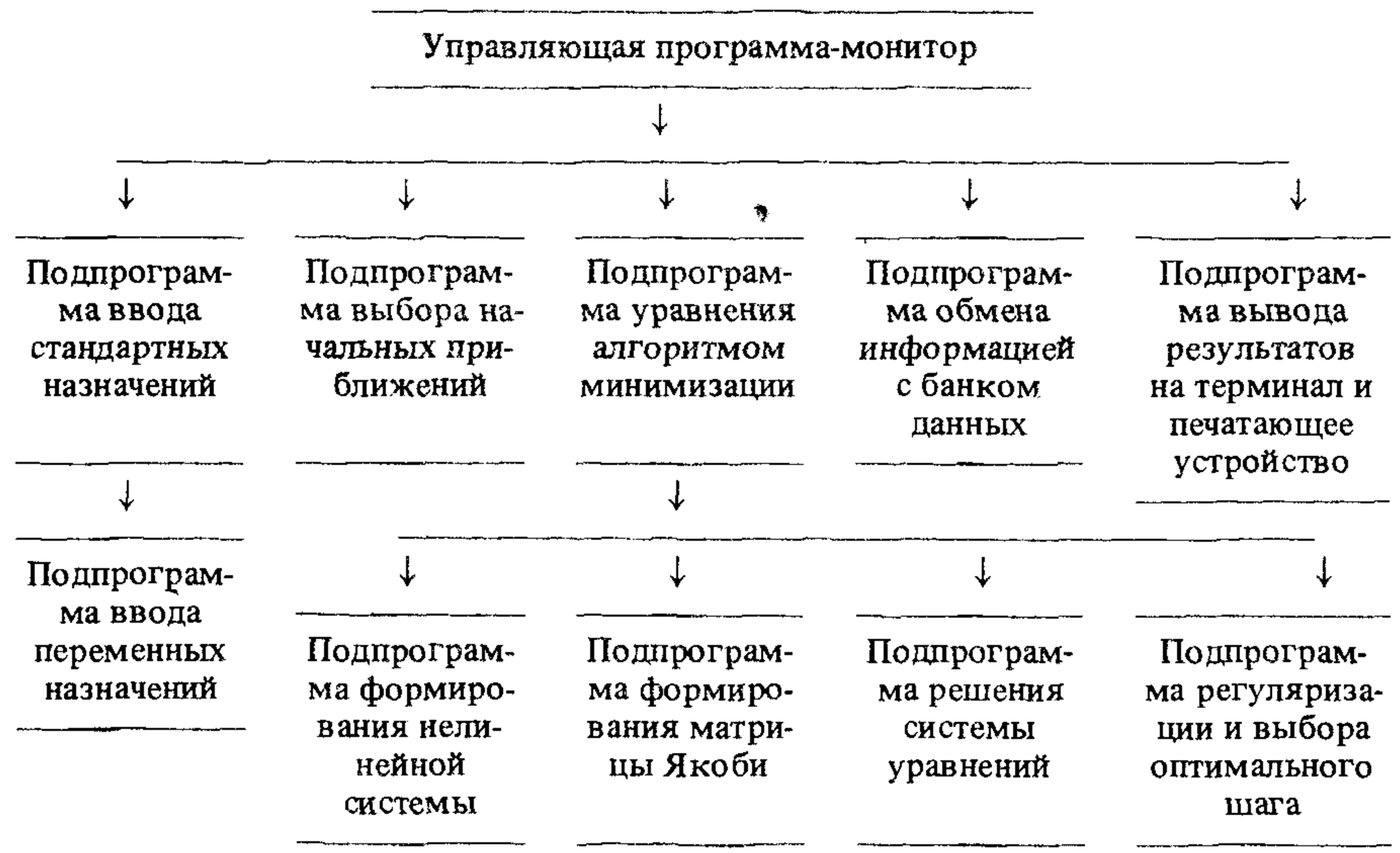
2) использование регуляризованной схемы в методе Ньютона позволяет избежать многих вычислительных трудностей, описанных выше;

3) после нахождения решения системы (XI. 14) не требуется проверять возможность существования исключенных фаз и проводить повторную минимизацию;

4) решение системы (XI. 14) автоматически дает ответ на вопрос, какие из первоначально заданных фаз могут равновесно сосуществовать в соответствии с правилом фаз Гиббса.

Описанный выше алгоритм был запрограммирован на языке ФОРТРАН-IV и вошел в состав программного комплекса для расчета равновесного состава сложной термодинамической системы на основе поиска минимума энергии Гиббса.

Принципиальная блок-схема универсального программного комплекса приведена ниже.



Универсальный программный комплекс работает в интерактивном режиме. Наличие банка термодинамических данных, а также минимум вводимой термодинамической информации значительно сокращают время на проведение расчетов. Малый объем оперативной памяти, занимаемый программным обеспечением (при учете 80 видов различных веществ и 10 фаз объем памяти составляет ~ 22 кбайт), позволил адаптировать комплекс на микро-ЭВМ типа ДВК-2.

Таблица 26. **Составление результатов равновесного состава в системе $Cu_2S : N_2 : O_2 : Ar = 1 : 3{,}7287 : 1 : 0{,}04378$ при 1100 полученных при использовании программных комплексов – нашего и [655]**

Молекулярная форма	Данные авторов	[655]
S_2 (г)	$0{,}23213070 \cdot 10^{-7}$	$0{,}23204 \cdot 10^{-7}$
O_2 (г)	$0{,}19045493 \cdot 10^{-7}$	$0{,}19046 \cdot 10^{-7}$
N_2 (г)	$0{,}37287000 \cdot 10^{2}$	$0{,}37287 \cdot 10^{2}$
Ar (г)	0,43779000	0,4378
S (г)	$0{,}10266499 \cdot 10^{-9}$	0,0
S_4 (г)	$0{,}54063101 \cdot 10^{-18}$	0,0
S_6 (г)	$0{,}16038672 \cdot 10^{-28}$	0,0
S_8 (г)	$0{,}44231573 \cdot 10^{-39}$	0,0
O (г)	$0{,}23596857 \cdot 10^{-11}$	0,0
SO (г)	$0{,}35410837 \cdot 10^{-4}$	$0{,}35391 \cdot 10^{-4}$
SO_2 (г)	9,9997954	9,9998
SO_3 (г)	$0{,}12447844 \cdot 10^{-3}$	$0{,}12456 \cdot 10^{-3}$
S_2O (г)	$0{,}32876995 \cdot 10^{-7}$	$0{,}32855 \cdot 10^{-7}$
NO (г)	$0{,}19614821 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1963 \cdot 10^{-6}$
NO_2 (г)	$0{,}23875511 \cdot 10^{-12}$	0,0
Cu (тв)	$0{,}19999911 \cdot 10^{2}$	$0{,}20000 \cdot 10^{2}$
Cu_2S (тв)	$0{,}44555076 \cdot 10^{-4}$	$0{,}44611 \cdot 10^{-4}$
Cu_2O (тв)	0	0,0
CuO (тв)	0	0,0
$CuSO_4$ (тв)	0	0,0
Cu_2SO_5 (тв)	0	0,0

Примечание. В расчетах были использованы те же исходные термодинамические данные, что и в работе [655].

Эффективность предлагаемого алгоритма оценивали, сопоставляя с аналогами, наиболее широко используемыми в мировой практике в последние годы [655]. Для иллюстрации работоспособности алгоритма и надежности получаемого решения в табл. 26 приведен результат одного из тестовых расчетов по предлагаемому алгоритму на примере системы Cu_2S – N_2 – O_2 – Ar в сопоставлении с аналогичными данными [655]. Нетрудно видеть, что между ними имеется хорошее согласие.

Расчет проводился нами на ЭВМ ЕС-1033 с точностью соблюдения уравнений материального баланса 10^{-7}. На решение было затрачено 10 с. В работе [655] данная задача решалась с помощью ЭВМ СД 3300 с точностью 10^{-4} в течение 8 с. Учитывая, что ЭВМ СД 3300 обладает более высоким быстродействием по сравнению с ЭВМ ЕС-1033, можно заключить, что предлагаемый нами алгоритм обладает достаточной эффективностью.

3. Решение задачи с учетом неидеального поведения конденсированных фаз

Идеальное приближение, дающее в ряде случаев хорошие результаты, является все же ограниченным и не всегда может быть использовано с успехом. В этой связи нами была предпринята попытка обобщить приведенное выше решение рассматриваемой задачи на случай неидеального поведения компонентов в равновесно сосуществующих фазах [42]. Такое обощение позволяет сделать решение более универсальным. Для рассматриваемого случая математическая формулировка задачи представлена уравнениями (XI. 1) – (XI. 3). Согласно работам [4, 166] можем записать:

$$RT \ln \varphi_i = \lim_{p_o \to 0} \int_{p_o}^{p} [\bar{v}_i - RT/p_{id}] \, \mathrm{d}\, p \ldots \qquad \text{(XI. 36)}$$

где $\bar{v}_i$ — парциальный мольный объем i-той составляющей газовой смеси.

Таким образом, для расчета коэффициента фугитивности одного из веществ, присутствующих в равновесной газовой смеси, необходимо знать только его парциальный мольный объем как функцию давления. Подробно различные методы оценки φ_i в реальных газовых смесях рассмотрены в обзоре [659]. Неидеальное поведение компонентов в твердых и жидких полупроводниковых растворах чаще всего учитывают с помощью модели регулярного раствора или его модификаций.

На основании работы [212] коэффициент активности γ_s s-того компонента регулярного m-компонентного раствора можно рассчитать по формуле (V. 52).

Для поиска минимума (XI. 1) при учете ограничивающих условий (XI. 2) и (XI. 3) используем необходимые и достаточные условия существования минимума выпуклых функций [660].

Составим функционал Лагранжа вида

$$\Phi = G + \sum_{j=1}^{J} \lambda_j \Big(b_j - \sum_{i=1}^{I} a_{ij} n_i - \sum_{l=1}^{L} \sum_{s=1}^{S} a_{sj}^{l} n_s^{l} - \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k\Big), \qquad \text{(XI. 37)}$$

экстремум которого совпадает с минимумом энергии Гиббса при выполнении условий:

1) $\{ \lambda_j \}$ – вектор Куна – Таккера (см. [660]);

2) $$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = c_i + \ln \Big(n_i / \sum_{l=1}^{L} n_i\Big) + \ln \varphi_i + \sum_{i=1}^{I} n_i \Big(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_i}\Big)_{T,\, p,\, n_j \neq i} - \sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{ji} \geqslant 0 \quad (i = 1 \div I), \qquad \text{(XI. 38)}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_s^l} = c_s^l + \ln \Big(n_s^l / \sum_{s=1}^{S} n_s^l\Big) + \ln \gamma_s^l + \sum_{s=1}^{S} n_s^l \Big(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial n_s}\Big)_{T,\, p,\, n_{n \neq s}^{l}}$$

$$- \sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{js}^l \geqslant 0, \quad (s = 1 \div S, \; l = 1 \div L), \tag{XI. 39}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = c_k - \sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{jk} \geqslant 0, \quad (k = 1 \div K), \tag{XI. 40}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{I} a_{ji} n_i + \sum_{l=1}^{L} \sum_{s=1}^{S} a_{js}^l n_s^l +$$

$$+ \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0 \quad (j = 1 \div J), \tag{XI. 41}$$

$$n_i \geqslant 0 \quad (i = 1 \div I), \tag{XI. 42}$$

$$n_s^l \geqslant 0 \quad (s = 1 \div S, \; l = 1 \div L), \tag{XI. 43}$$

$$n_k \geqslant 0 \quad (k = 1 \div K), \tag{XI. 44}$$

где λ_j – множитель Лагранжа, знак равенства в формулах (XI. 37) – (XI. 41) отвечает составляющим системы, определяющим ее равновесный состав ($n_{i,\,s,\,k} > 0$), а знак "больше" относится к веществам, исключенным в процессе решения из первоначально предполагаемого набора *составляющих гетерогенной системы* ($n_{i,\,s,\,k} = 0$).

Согласно уравнению Гиббса – Дюгема [4], в уравнениях (XI. 38) и (XI. 37) соответственно

$$\sum_{i=1}^{I} n_i (\partial \ln \varphi_i / \partial n_i)_{T,\,p,\;\; n_{j \neq i}} = 0, \tag{XI. 45}$$

$$\sum_{s=1}^{S} n_s^l (\partial \ln \gamma_s / \partial n_s)_{T,\,p,\,n_{j \neq s}}^l = 0. \tag{XI. 46}$$

Введем обозначения

$$\ln \varphi_i = \alpha_i, \tag{XI. 47}$$

$$\ln \gamma_s^l = \alpha_s^l, \tag{XI. 48}$$

$$c_i^* = c_i + \alpha_i, \tag{XI. 49}$$

$$c_s^{*i} = c_s^l + \alpha_s^l. \tag{XI. 50}$$

С учетом выражений (XI. 45) – (XI. 50) составим окончательную систему уравнений с неизвестными λ, Q_l, P и n_k, решение которой позволяет рассчитать равновесные значения различных термодинамических параметров изолированной системы, состоящей из неидеальной газовой смеси и набора различных конденсированных фаз (жидкие и твердые неидеальные растворы, индивидуальные вещества)

$$P \sum_{i=1}^{I} a_{ji} \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{ji} - c_i^* \Big) +$$

$$+ \sum_{l=1}^{L} Q_l \sum_{s=1}^{S} a_{js}^l \exp\Big(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{js}^l - c_s^{*l} \Big) +$$

$$+ \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_k - b_j = 0, \quad (j = 1 \div J),$$

$$\nu_g [\sum_{i=1}^{I} \exp(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{ji} - c_i^*) - 1] = 0, \qquad \text{(XI. 51)}$$

$$\nu_l [\sum_{s=1}^{S} \exp(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{js}^l - c_s^{*l}) - 1] = 0, \quad (l = 1 \div L),$$

$$\nu_k (\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{jk} - c_k) = 0, \quad (k = 1 \div K),$$

где ν_g, ν_l, ν_k – формальные параметры, использование которых снимает ограничение, налагаемое правилом фаз Гиббса на максимальное количество равновесно сосуществующих фаз в системе. Смысл параметров ν_g, ν_l, ν_k таков, что если в результате решения системы (XI. 51) некоторые из величин P, Q_l, n_k окажутся равными нулю, то соответствующую фазу исключают из набора равновесно сосуществующих фаз, и значение ν для этой фазы полагается равным нулю, что соответствует знаку "больше" в условиях (XI. 38) – (XI. 40). Компактно это можно записать так

$$\nu_{g,\,l,\,k} = \begin{cases} 1, \text{ если } P,\ Q_l \text{ или } n_k > 0, \\ 0, \text{ если } P,\ Q_l \text{ или } n_k = 0. \end{cases} \qquad \text{(XI. 52)}$$

Таким образом, благодаря введению указанных формальных параметров значительно упрощается выбор исходного набора возможных фаз в рассматриваемой задаче, так как само решение системы уравнений (XI. 51) дает ответ на вопрос, какие фазы и в каком количестве, в соответствии с правилом фаз Гиббса, будут находиться в равновесии при заданных условиях.

Система (XI. 51) имеет $(J + L + K + 1)$ уравнений и такое же число неизвестных и примечательна тем, что ее размерность не зависит от общего числа молекулярных форм, учитываемых при равновесии. Кроме того, по внешней записи представленные уравнения (XI. 51) полностью идентичны аналогичным соотношениям для гетерогенных систем с идеальным поведением компонентов в газовой смеси и в конденсированных растворах. Отличие между указанными уравнениями состоит и в том, что в системе (XI. 51) параметры c_i^*, c_s^{*l}, включающие, согласно формулам (XI. 49) и (XI. 50), наряду с c_i и c_s^l члены $\ln \varphi_i$ и $\ln \gamma_i$ соответственно, являются переменными не только от T и p, но и от состава.

Предполагая независимость φ_i и γ_s^l от значений n_i и n_s^l, вычисленных на предыдущей итерации, которые находятся по уравнениям

$$n_i = P \exp(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{ji} - c_i^*), \qquad \text{(XI. 53)}$$

$$n_s^l = Q_l \exp(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{js}^l - c_s^{*l}), \qquad \text{(XI. 54)}$$

для решения системы уравнения (XI. 51) можно предложить следующий алгоритм:

1) По алгоритму, описанному авторами в предыдущем разделе (см. также работу [41]), находим решение системы уравнений, аналогичной (XI. 51), но соответствующей случаю с идеальными растворами ($c_i^* = c_i$, $c_s^{*l} = c_s^l$). Полученное решение считается первым приближением для дальнейших вычислений.

2. Вычисляем значения n_i^m и n_s^{lm} по формулам

$$n_i = P \exp\left(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{ji} - c_i\right), \qquad \text{(XI. 55)}$$

$$n_s^l = Q_l \exp\left(\sum_{j=1}^{J} \lambda_j a_{js}^l - c_s^l\right) \qquad \text{(XI. 56)}$$

и α_i и α_s^l по уравнениям (XI. 49) и (XI. 50).

3. По алгоритму [41], находим решение системы (XI. 51) со значениями $c_i^* = c_i^{*m}$ и $c_s^{l*} = c_s^{l*m}$. Полученное решение считается $(m+1)$-ным приближением.

4. Проверяем условие окончания итерационального процесса для всех i, s и l ($i = 1 \div I$, $s = 1 \div S$, $l = 1 \div L$)

$$\left| \frac{n_i^{m+1} - n_i^m}{n_i^m} \right| \leqslant \epsilon > 0, \quad \left| \frac{n_s^{l(m+1)} - n_s^{l(m)}}{n_s^{l(m)}} \right| \leqslant \epsilon > 0, \qquad \text{(XI. 57)}$$

где ϵ – эмпирическая величина определяющая точность решения.

На практике рекомендуется использовать комплексный критерий по n_i, x_i, c_i, P и n_s^l, x_s^l, c_s^l, Q_s^l для оценки решения. Если условия (XI. 57) выполняются, то $(m+1)$-е приближение считается окончательным решением системы (XI. 51). Здесь следует сделать замечание, что (m)-е приближение нельзя использовать в качестве решения, отвечающего равновесному составу, так как оно может нарушать выполнение условий (XI. 38) – (XI. 40), что соответствует либо наличию в этом решении "лишней" составляющей системы, либо отсутствию какой-либо составляющей, для которой необходимое условие ее включения в равновесный набор веществ выполняется на $(m+1)$-й итерации. Если условие (XI. 57) не выполняется, то переходят к шагу 2.

Математические особенности алгоритмов рассмотренного типа исследовали во многих работах (см. например [661]). Установлено, что эти алгоритмы сходятся к такому же решению, как если бы заранее были известны значения коэффициентов фугитивностей φ_i и активностей γ_s^l составляющих, соответствующие равновесному состоянию системы [601, 652].

По данному алгоритму составлена программа на языке ФОРТРАН-IV, которая включена в состав программного комплекса (ПК) расчета равновесий в многокомпонентных многофазных системах [41], что позволило сделать ПК более универсальным и существенно расши-

рить класс решаемых задач. В ПК имеется также библиотека термодинамических и математических моделей неидеальных растворов. Значения параметров межмолекулярного взаимодействия могут задаваться пользователем, а также выбираться из библиотеки моделей растворов. В случае если пользователю известны равновесные значения коэффициентов активностей $\gamma_s^l(n_s^l)$ и фугитивностей φ_i, то введя их, он существенно ускоряет процесс нахождения решения.

В качестве иллюстрации описанного метода в табл. 27 представлен результат расчета равновесного состава при компьютерном моделировании процесса осаждения твердых растворов $G_x In_{1-x} As$ из газовой фазы в системе Ga – In – As – H – Cl [662, 663]. Ранее в работе Нагаи [664] аналогичная задача была решена (см. x_1^p в табл. 27) методом "констант" [665]. С целью сопоставления двух методов термодинамического моделирования рассматриваемого процесса нами [662, 663] был полностью воспроизведен расчет, осуществленный в японской работе [664], с введением той же исходной термодинамической информации и того же самого набора молекулярных форм x_2^p, а затем внесены корректировки, учитывающие более поздние данные [619] о термодинамических свойствах x_3^p и более расширенный набор молекулярных форм и фаз x_4^p в рассматриваемой системе. Значение параметра межмолекулярного взаимодействия принимали равным 12550 Дж/моль [666].

Нетрудно видеть, что результаты расчетов, выполняемых двумя различными методами при использовании одной и той же входной информации, практически полностью совпадают (ср. 3-й и 4-й столбцы табл. 27). Следовательно, использование метода минимизации энергии Гиббса при значительном сокращении подготовительной и расчетной работы позволяет получить тот же результат, что и при использовании метода констант равновесия. Данное преимущество метода минимизации характеристических функций общепризнано. Однако в отдельных случаях метод констант может оказаться более удобным, поскольку

Таблица 27. Сопоставление двух методов термодинамического моделирования процесса осаждения твердых растворов

x_0	$x_{Ga}^э$	x_1^p	x_2^p	x_3^p	x_4^p
0,08	0,43	0,27	0,287	0,369	0,393
0,11	0,57	0,42	0,413	0,524	0,531
0,12	0,58	0,46	0,463	0,513	0,573
0,22	0,79	0,86	0,844	0,817	0,801
0,28	0,82	0,88	0,862	0,849	0,818
0,36	0,88	0,91	0,910	0,902	0,875
0,51	0,93	0,96	0,953	0,948	0,942
0,62	0,92	0,97	0,967	0,965	0,958
0,65	0,95	0,97	0,975	0,971	0,963

Примечание: $x_0 = p^o_{GaCl}/(p^o_{GaCl} + p^o_{InCl})$.

он позволяет нагляднее сочетать результаты термодинамических расчетов с кинетическими данными при анализе механизма процесса [353].

При использовании взаимосогласованной термодинамической информации, взятой из фундаментального справочного издания [619], согласие расчетных результатов с экспериментальными значительно улучшается в области составов растворов, обогащенных индием. Кроме того, улучшение наблюдается и во всем диапазоне исследованных составов (ср. 5-й и 2-й столбцы табл. 27).

Наконец, расчеты, выполненные с использованием взаимосогласованной термодинамической информации при учете более обширного набора молекулярных форм (15) в газовой фазе, показывают отличное согласие с экспериментальными данными [664] (ср. 6-й и 2-й столбцы табл. 27). Увеличение числа учитываемых молекулярных форм практически не сказывается на времени проведения расчета.

Рассмотренная выше задача является лишь примером обширного перечня проблем, решаемых с помощью термодинамического моделирования с использованием компьютерной техники. Однако и из этого примера, очевидно, что использование общих численных методов расчета равновесий весьма перспективно. По мере их совершенствования и накопления фонда взаимосогласованных данных о термодинамических свойствах веществ в будущем роль компьютерного моделирования сложных технологических процессов будет возрастать [353].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика / Пер. с англ., под ред. Д.И. Зубарева. – М.: Наука. – 1982. – 584 с.; Термодинамические работы / Пер. с англ. ; под ред. В.К. Семенченко. – М.-Л.: Гостехиздат. – 1950. – 493 с.
2. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. – М.: Госэнергоиздат. – 1948. – 340 с.
3. *Планк М.* Термодинамика: Пер. с нем. А.Н. Фрумкина. – Л.-М.: Госиздат. – 1925. – 312 с.
4. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика / Пер. с англ.; под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука. – 1966. – 509 с.
5. *Даркен Л.С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов: Пер. с англ. В.А. Мчедлишвили, А.А. Вертмана, И.С. Куликова / Под ред. акад. АН БССР Н.Н. Сироты. – М.: Металлургиздат. – 1960. – 582 с.
6. *Hillert M.* Application of thermodynamic models in phase diagrams assessment. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1983. – Bd. 87. – № 9. – S. 762–769.
7. *Колкер А.М., Ватагин В.С., Крестов Г.А.* Решение уравнения Гиббса – Дюгема для бинарной системы. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28. – № 2. – С. 116–117.
8. *Колосов Б.В.* Расчет активности компонентов бинарных систем, удовлетворяющих уравнению Гиббса – Дюгема. // Ж. физ. химии. – 1981. – Т. 55. – № 4. – С. 958–962.
9. *Sadek H.* Application of the Gibbs – Duhem equation to dilute solutions. // Z. phys. Chemie, Leipzig. – 1983. – Bd. 264. – H. 3. – S. 608–610.
10. *Петренко В.Е., Кесслер Ю.М.* Рациональный метод расчета парциальных молярных объемов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28. – № 5. – С. 56–59.
11. *Van Ness H.C., Albolt M.M.* Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions with application to phase equilibria. – N. Y.: Mc Grow-Hill. – 1982. – XIV. – 482 p.
12. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1975. – 584 с.
13. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1970. – 440 с.
14. Второе начало термодинамики: Сборник работ. Сади Карно – В. Томсон (Кельвин) – Р. Клаузиус – Л. Больцман – М. Смолуховский / Под ред. Л.К. Тимирязева. – М.-Л.: Гостехиздат. – 1934. – 311 с.
15. *Ферми Э.* Термодинамика / Пер. с англ. Б.А. Вайсмана. – Харьков: Изв. Харьковского гос. ун-та. – 1969. – 140 с.
16. *Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С.* Краткий справочник по физике. – М.: Высшая школа. – 1969. – 598 с.
17. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. – М.: Наука. – 1967. – 244 с.
18. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. Сборник определений. – Вып. 103 / Под ред. И.И. Новикова. – М.: Наука. – 1984. – 40 с.
19. *Радушкевич Л.В.* Курс термодинамики. – М.: Просвещение. – 1971. – 288 с.
20. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. – 4-е изд. – М.: Химия. – 1970. – 639 с.
21. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Наука. – 1981. – 193 с.
22. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика / Пер. с нем. Е.П. Агеева; под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Мир. – 1971. – 296 с.
23. *Callen H.B.* Thermodynamics. – N. Y.: Wiley. – 1960. – XV + 375 p.
24. *Gilmore R.* Thermodynamic partial derivatives. // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75. – № 12. – P. 5964–5966.
25. *Gilmore R.* Higher thermodynamic partial derivatives. // J. Chem. Phys. – 1982. – V. 77. – № 11. – P. 5853–5855.

26. *Понтрягин Л.С.* Обыкновенные дифференциальные уравнения: Учеб. для мат. спец. ун-ов. – 5-е изд. – М.: Наука. – 1983. – 331 с.
27. Математическая теория оптимальных процессов / *Л.С. Понтрягин. В.Г. Болтянский, Р.В. Гамкрилидзе, Е.Ф. Мищенко* – М.: Физматгиз. – 1961. – 391 с.
28. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархии неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Пер. с англ.: под ред. Ю.Л. Климонтовича. – М.: Мир. – 1985. – 419 с.
29. Курс физической химии. – 2-е изд. / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия. – 1969. – Т. 1. – 592 с.; – 1973. – Т. 2. – 624 с.
30. *Сторонкин А.В.* Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции. // Вест. ЛГУ. – 1956. – Вып. 3. – № 16. – С. 74–84.
31. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем / Пер. с нем. Б.Я. Гордона; под ред. А.В. Раковского. – М.: ОНТИ. – 1936. – Ч. I. – 452 с.; – Ч. II. – 439 с.

32. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. – Ч. 1–2. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1967. – 448 с.
33. *Лагранж Ж.Д.* Аналитическая механика. – Т. 1–2. – 2-е изд. / Пер. с фр. В.С. Гохмана; под ред. Л.Г. Лойцянского, А.И. Лурье. – М.-Л.: Гостехтеоретиздат. – 1950.
34. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике (для научных работников и инженеров) . – М.: Наука. – 1974. – 831 с.
35. *Butler J.A.B.* The general thermodynamical system of Gibbs. – In: A commentary on the scientific writings of J. Willard Gibbs / Ed. by F.G. Donnan and A. Haas. New Haven: Jale Univ. Press. – 1936. – V. 1. – P. 61–179.
36. *Haas A.* The thermodynamic principles as extended and perfected by Gibbs. – Ibid. – 1936. – V. 2. – P. 1–56.
37. *Больцман Л.* Лекции по теории газов / Пер. с нем.; под ред. Б.И. Давыдова. – М.: Гостехиздат. – 1956. – 557 с.
38. *Сторонкин А.В., Жаров В.Т., Мариничев А.Н.* Правило фаз Гиббса и его развитие. // Ж. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – № 12. – С. 3048–3057.
39. *Путилов К.А.* Термодинамика. – М.: Наука. – 1971. – 375 с.
40. *Глазов В.М., Новиков И.И.* О толковании участков диаграмм состояния в области малых концентраций вблизи ординат компонентов. – Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – № 5. – С. 1134–1137.
41. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Плотников В.А.* Моделирование термодинамических условий получения полупроводниковых структур методом газофазной эпитаксии. // Ж. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 825–833.

42. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Плотников В.А.* Компьютерное моделирование химических и фазовых равновесий в системах с неидеальными растворами применительно к процессам газотранспортного легирования полупроводниковых материалов. // Ж. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – Вып. 6. – С. 1358–1363.
43. *Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. – М.: Недра. – 1976. – 254 с.
44. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса / Пер. с англ.; под ред. С.А. Щукарева. – М.-Л.: Госхимиздат. – 1941. – 188 с.
45. *Базаров И.П.* Термодинамика. Учебник. 3-е изд., перераб и доп. – М.: Высшая школа. – 1983. – 344 с.; Термодинамика: Учеб. пособие для ун-тов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 1976. – 447 с.
46. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка. – 1969. – 188 с.
47. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ. В.П. Зломанова, В.А. Левицкого, Б.А. Поповкина; под ред. О.М. Полторака. – М.: Мир. – 1969. – 656 с.
48. *Глазов В.М., Земсков В.С.* Физико-химические основы легирования полупроводников. – М.: Наука. – 1967. – 372 с.

49. *Wagner C.* Solubility relations in ternary solid solutions of ionic compounds. // J. Chem. Phys. – 1950. – V. 18. – № 1. – P. 62–68.
50. *Reiss H.* Chemical effect due to the ionization of impurities in semiconductors. // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – № 7. – P. 1209–1217.
51. *Глазов В.М., Малютина Г.Л., Киселев А.И.* О механизме взаимодействия между легирующими элементами в полупроводниках. // Ж. Физ. химии. – 1970. – Т. 44. – № 4. – С. 1051–1058.
52. *Duhem P.* Traité d'Energétique. Paris: Gauthier – Villars. – 1911.
53. *Duhem P.* Traité elementaire de mechanique Chimique fondee sur la thermodynamique, Paris: Hermann. – 1898–1899.
54. *Сирота Н.Н.* Термодинамика и статистическая физика. Минск: Вышэйшая школа. – 1969. – 471 с.
55. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия. – 1980. – 288 с.
56. *Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.* Техническая термодинамика. – 3-е изд. – М.: Наука. – 1979. – 512 с.
57. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Термодинамика. – М.: Машиностроение. – 1972. – 670 с.
58. *Новиков И.И.* Термодинамика: Учеб. пособие для студентов энергомашиностроительных и теплотехнических специальностей втузов. – М.: Машиностроение. – 1984. – 592 с.
59. *Кубо Р.* Термодинамика. Современный курс с задачами и решениями, составленный при участии Х. Ичимура, Ц. Усуи, Н. Хасизуме / Пер. с англ. А.Г. Башкирова, Е.Е. Тареевой; под ред. Д.Н. Зубарева, Н.М. Плакиды. – М.: Мир. – 1970. – 304 с.
60. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. – М.: Наука. – 1972. – 312 с.
61. *Скрипов В.П., Каверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука. – 1984. – 231 с.
62. *Скрипов В.П.* Метастабильные фазы и границы термодинамической устойчивости агрегатных состояний. // В кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей. – М.: Наука. – 1975. – С. 60–76.
63. *Schottky W.* Thermodynamik. Berlin: Springer. 1973. – S. 619.
64. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. – М.: Просвещение. – 1966. – 396 с.
65. *Семенченко В.К.* Устойчивость, флуктуации и фазовые переходы. // В кн.: Перегретые жидкости и фазовые переходы. Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1979. – С. 3–21.
66. *Солдатова Е.Д., Семенченко В.К.* Теория термодинамической устойчивости и соотношения между критическими индексами. // Укр. физ. журн. – 1974. – Т. 19. – № 5. – С. 844.
67. *Солдатова Е.Д.* Теория критических показателей и устойчивость термодинамического равновесия. // Ж. физ. химии. – 1984. – Т. 58. – № 12. – С. 2913–2917.
68. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа. – 1973. – 480 с.
69. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. – М.: Высшая школа. – 1966. – С. 89–115.
70. *Эпштейн П.С.* Курс термодинамики / Пер. с англ. Н.М. Лозинской, Н.А. Толстого. – М.-Л.: Гостехиздат. – 1948. – 419 с.
71. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. – М.: Наука. – 1982. – 320 с.
72. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Явление послеплавления в расплавах полупроводников. Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1984. – Вып. 9 (194). – С. 7–22.
73. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Структурные дефекты в расплавах полупроводников. // Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т. 17. – Вып. 10. – С. 1729–1748.

74. *Полтавцев Ю.Г.* Структура полупроводниковых расплавов. – М.: Металлургия. – 1984. – 175 с.
75. *Schneider A., Blachnik R.* Die spezifischen Wärmen von InSb zwischen + 20 und 660 °C. // Naturwissenschaften. – 1962. – Bd. 49. – H. 20. – S. 465.
76. *Сторонкин А.В., Белоусов В.П.* Об ограничениях, налагаемых условиями устойчивости на характер концентрационной зависимости термодинамических функций смешения. // Ж. физ химии. – 1965. – Т. 39. – № 1. – С. 174–177.
77. *Тойкка А.М., Сусарев М.П.* Ограничения на свободную энергию образования раствора, вытекающие из условий устойчивости. // В кн.: Химическая термодинамика и термохимия: Сборник статей. – М.: Наука. – 1979. – С. 156–159.
78. *Novak J.P., Matouš J., Šobr J.* Význam druhé derivace gibbsovy energie při korelaci rovnovažných dat. // Chem. Lysty. – 1982. – Sv. 76. – P. 252–266.
79. *Колосов Б.В.* Зависимость активности компонентов от состава сплава. // Ж. физ. химии. – 1983. – Т. 57. – № 8. – С. 1881–1886.
80. *Тойкка А.М., Сусарев М.П.* Применение условий устойчивости для оценки параметров равновесия солевых систем твердое тело – неидеальный расплав. // Ж. прикл. химии. – 1978. – № 12. – С. 2704–2709.
81. *Шульц М.М., Борисова Н.В., Кожина Е.Л.* Термодинамика тугоплавких оксидных систем в свете критериев устойчивости равновесия. // В кн.: Химия силикатов и оксидов. – Л.: Наука. – 1982. – С. 3–19.
82. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – М.: Мир. – 1973. – 280 с.
83. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. / Пер. с англ. В.Ф. Пастушенко; под ред. Ю.А. Чизмаджева. – М.: Мир. – 1979. – 512 с.
84. *Пригожин И.* От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. / Пер. с англ. Ю.А. Данилова; под ред. Ю.Л. Климонтовича. – М.: Наука. – 1985. – 328 с.
85. *Bhatia A.B., Thornton D.E.* Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys. // Phys. Rev.. – B. – 1970. – V. 2. – № 8. – P. 3004–3012.
86. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. – М.: Высшая школа. – 1976. – 296 с.
87. *De Donder Th., Van Rysselberghe P.* Thermodynamic theory of affinity. A book of principles. Stanford: Univ. Press., London: H. Milford, Oxford: Univ. Press. 1936. – 142 p.
88. *Де Донде Т., Ван Риссельберг П.* Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / Пер. с англ. Л.М. Павловой; под ред. В.М. Глазова. – М.: Металлургия. – 1984. – 136 с.
89. *Le Chatelier Fr.* Henry Le Chatelier. Un grand savant d' hier. Un precurseur. Sa vie, son oeuvre, son temps. Paris: Le Chatelier. – 1969. – 510 p.
90. *Le Chatelier H.J.* Willard Gibbs Sa vie son oeuvre. // Rev. gén. sci. – 1903. – V. 14. – P. 664–649.
91. *Франкфурт У.И., Френк А.М., Джозайя Виллард Гиббс.* – М.: Наука. – 1964. – 280 с.
92. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики: Учеб. пособие. – 2-е изд., переработ. и доп. – М.: Высшая школа. – 1981. – 536 с.
93. *Русанов А.И., Шульц М.М.* О сокращенном принципе Ле Шателье – Брауна. // Вестн. ЛГУ. – 1960. – Вып. 1. – № 4. – С. 60–65.
94. *Gilmore R.* Le Chatelier reciprocal relations and the michanical analog. // Am. J. Phys. – 1983. – V. 51. – № 8. – P. 733–743.
95. *Кокотов Ю.А.* Чувствительность и нечувствительность (буферность) сложных равновесных систем и термодинамическая теория смещения равновесия. // В кн.: Математические задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. – 1985. – С. 49–58.
96. *Сторонкин А.В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1948. – 122 с.

97. *Филиппов В.К.* Метрика потенциала Гиббса и теория моновариантных равновесий. // В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – Вып. 2; под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1973. – 200 с.
98. *Певзнер Л.З.* Обобщенные уравнения линии моновариантного равновесия. // Ж. физ. химии. – 1979. – Т. 53. – № 5. – С. 1118–1120.
99. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* Характеристические функции в термодинамике гетерогенных систем // В кн.: Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Всесоюз. шк. – Новосибирск, 28 января – 1 февраля 1985. – Тез. докл. Ч. I Новосибирск. – 1985. – С. 126–130.
100. *Филиппов В.К., Шульц М.М.* О связи между параметрами состояния закрытых многофазных систем. // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 235. – № 2. – С. 414–416.
101. *Сторонкин А.В.* О выводах и границах применимости законов М.С. Вревского. // В кн.: М.С. Вревский. Работы по теории растворов. – Л.-М.: Изд-во АН СССР. – 1953. – С. 311–334.
102. *Глазов В.М.* Основы физической химии: Учеб. пособие для втузов. – М.: Высшая школа. – 1981. – 456 с.
103. *Сторонкин А.В., Мариничев А.Н., Филиппов В.К.* О статье В.К. Семенченко "О неточностях в формулировке принципа смещенного равновесия". // Ж. физ. химии. – 1983. – Т. 57. – № 4. – С. 1051–1052.
104. *Жаров В.П., Коробков С.В.* Модификация и применение дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса для систем расплав – твердая фаза. // В кн.: Химическая термодинамика и термохимия. – М.: Наука. – 1979. – С. 126–130.
105. *Жаров В.Т., Сторонкин А.В.* О локальных формах обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса. I. Уравнения с коэффициентами распределения. // Ж. физ. химии. – 1975. – Т. 49. – № 12. – С. 3048–3052.
106. *Коробков С.В., Жаров В.Т.* О предельных закономерностях в тройных эвтектических системах. // В кн.: "Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений"; под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1985. – Вып. 7. – С. 71–95.
107. *Сторонкин А.В.* Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. VIII. О начальном ходе кривых давления и температуры сосуществования фаз систем твердая фаза – жидкость – пар и жидкость – жидкость – пар. // Ж. физ. химии. – 1966. – Т. 40. – № 8. – С. 1673–1679.
108. *Тойкка А.М.* Принцип Ле Шателье – Брауна и некоторые вопросы теории устойчивости. // В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений; под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1985. – Вып. 7. – С. 31–53.
109. *Мариничев А.Н., Сторонкин А.В.* Модификация обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса для описания частичного равновесия. // В кн.: Химическая термодинамика и термохимия. – М.: Наука. – 1979. – С. 16–19.
110. *Сторонкин А.В.* Об условиях равновесия и некоторых общих свойствах многофазных систем. // Вестн. ЛГУ. – 1954. – № 2. – С. 115–128.
111. *Сторонкин А.В., Смирнова Н.А.* Об условиях равновесия и устойчивости многокомпонентных многофазных систем. // Ж. физ. химии. – 1962. – Т. 36. – С. 1963–1968.
112. *Сторонкин А.В., Василькова К.В.* Вопросы термодинамики эвтектических и перитектических систем. // В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – Л.: – 1971. – Вып. 1. – С. 3–51.
113. *Филиппов В.К.* О связи между химическими потенциалами компонентов, давлением, температурой и составом в многокомпонентных многофазных системах. // В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – Л.; Изд-во ЛГУ. – 1971. – Вып. 1. – С. 125–156.
114. *Семенченко В.К.* О неточностях в формулировке двух подходов к выводу

принципа смещенного равновесия. // Ж. физ. химии. – 1975. – Т. 49. – № 1. – С. 247–249.

115. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Об адекватности двух подходов к выводу принципа смещенного равновесия. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240. – № 1. – С. 104–107.
116. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* О применимости дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса к анализу фазовых равновесий. // Ж. физ. химии. – 1981. – Т. 55. – № 6. – С. 1442–1447.
117. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия. – 1981. – 336 с.
118. *Сторонкин А.В.* Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции. // Вестн. ЛГУ. – 1956. – Вып. 3. – № 16. – С. 74–84.
119. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка некоторых характеристик структуры расплавов на основе данных по фазовым равновесиям. // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 283. – № 5. – С. 1221–1224.
120. *Потемин С.С.* О вычислении дифференциальных молярных теплот фазовых превращений. // Вестн. ЛГУ. – 1984. – Вып. 1. – № 4. – С. 116–117.
121. *Удовский А.Л.* Термодинамическая классификация диаграмм состояния двухкомпонентных систем в окрестности трехфазного равновесия. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 1. – С. 188–192.
122. *Удовский А.Л.* Термодинамический метод расчета теплот плавления эвтектических двухкомпонентных сплавов. // В кн.: Термодинамические свойства металлических расплавов. – Алма-Ата: Наука. Каз ССР. – 1979. – Ч. 1. – С. 127–131.
123. *Данилин В.Н.* Физическая химия тепловых аккумуляторов: Учеб. пособие. – Краснодар: Изд-во КПИ. – 1981. – 91 с.
124. *Филиппов В.К.* Теплоты фазовых превращений в нонвариантных системах при постоянном давлении. // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 263. – № 3. – С. 660–664.

125. *Млодзеевский А.Б.* Термодинамика и теория фаз. Введение в учение о состоянии вещества с точки зрения термодинамики. – М.-Л.: Госиздат. – 1922. – 172 с.
126. *Млодзеевский А.Б.* Теория фаз с применением к твердым и жидким состояниям. – М.-Л.: ОНТИ. – 1937. – 122 с.
127. *Млодзеевский А.Б.* Геометрическая термодинамика. – М.: Изд-во МГУ. – 1956. – 92 с.
128. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ: 3-е доп. изд. – Л.: ОНТИ. – 1936. – 194 с.
129. *Петров Д.А.* Тройные системы. – М.: Изд-во АН СССР. – 1953. – 316 с.; Двойные и тройные системы. – М.: Металлургия. – 1986. – 256 с.
130. *Новиков И.И.* О распространенной ошибке при анализе фазовых превращений. // ФММ. – 1958. – Т. 6. – Вып. 4. – С. 768.

131. *Бочвар А.А.* Металловедение. – М.: Металлургиздат. – 1956. – 496 с.
132. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Химическая термодинамика: 2-е изд. – М.: Металлургия. – 1973. – 256 с.
133. *Зломанов В.П.* $p - T - x$ диаграммы двухкомпонентных систем. – М.: Изд-во МГУ. – 1980. – 152 с.
134. *Огородников В.В., Огородникова А.А.* Расчет диаграмм фазовых равновесий систем эвтектического и перитектического типов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. // Ж. физ. химии. – 1975. – Т. 49. – № 1. – С. 30–34.
135. *Аносов В.Я., Погодин С.А.* Основные начала физико-химического анализа. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1947. – 877 с.
136. *Витторф Н.М.* Теория сплавов в применении к металлическим системам. Спб. – 1909. – 434 с.

137. *Древинг В.П., Калашников Я.А.* Правило фаз с изложением основ термодинамики: 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ. – 1964. – 456 с.
138. *Захаров М.В., Румянцев М.В., Туркин В.Д.* Диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем. – М.: Металлургиздат. – 1940. – 227 с.
139. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Пер. с англ. А.Г. Спектора; под ред. Б.Г. Лифшица. – М.: Металлургиздат. – 1960. – 376 с.
140. *Тамман Г.* Руководство по гетерогенным равновесиям / Пер. с нем. Н.П. Лужной, В.С. Егорова; под ред. А.Г. Бергмана. – Л.: ОНТИ. – 1935. – 328 с.
141. *Финдлей А.* Правило фаз и его применение / Пер. с англ. В.В. Нестеровой; под ред. А.В. Раковского. – М.: ГОНТИ. – 1932. – 304 с.
142. *Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В.* Диаграммы равновесия металлических систем / Пер. с англ. Т.Н. Кадыковой, Т.В. Краснопевцевой, М.П. Равдель; под ред. Я.П. Селисского. – М.: Металлургиздат. – 1956. – 399 с.
143. *Бочвар А.А.* Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. – М.-Л.: ОНТИ. – 1935. – 82 с.
144. *Захаров А.М.* Диаграммы состояний двойных и тройных систем. – М.: Металлургия. – 1964. – 300 с.
145. *Van Laar J.J.* Die Schmelz-oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (Amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. // Z. phys. Chemie. – 1908. Bd. 63. – H. 2. – S. 216–253.
146. *Кузнецов Г.М., Кузнецова С.К.* Расчет кривых солидуса в двойных системах германия, кремния и на разрезах $A^{III}B^{V}$ – металл. // Неорганич. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 4. – С. 643–649.
147. *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния / Пер. с англ. И.Г. Рябцева, В.П. Мамирева. – М.: Металлургия. – 1968. – 316 с.
148. *Meijering J.L.* Retrograde solubility curves especially in alloy solid solutions. // Philips Res. Rept. – 1948. – V. 3 – № 4. – P. 281–302.
149. *Van Laar J.J.* Die Schmelz-oder Erstarrungskurven dei binaren Systemen, wenn die feste phase ein Gemisch der beinen. Komponenten ist und eine Verbindung auftritt. // Z. Phys. Chemie (B). – 1908. – Bd. 64. – S. 257–297.
150. *Юм-Розери В.* Введение в физическое металловедение. Пер. с англ. В.М. Глазова, С.Н. Горина. – М.: Металлургия. – 1965. – 204 с.
151. *Менделеев Д.И.* Избр. соч., т. 3. – Л.: ОНТИ. – 1934. – С. 210.
152. *Новиков И.И.* Два типа фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями. // Докл. АН СССР. – 1955. – Т. 100. – № 6. – С. 1119–1121.
153. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Рассмотрение особого случая, при котором возможны новые типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем. // Ж. физ. химии. – 1957. – Т. 31. – № 6. – С. 1345–1351.
154. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* // В кн.: Чистые металлы и полупроводники. – М.: Металлургиздат. – 1959. – С. 93.
155. *Аптекарь И.Л., Исаева Л.Г.* // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 224. – № 1. – С. 120–123.
156. *Уфимцев В.Б., Лобанов А.А.* Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. – 1981. – 216 с.
157. *Новоселова А.В.* Методы исследования гетерогенных равновесий. – М.: Высшая школа. – 1980. – 166 с.
158. *Левинский Ю.В.* $p - T - x$ диаграммы состояния двухкомпонентных систем. – М.: Металлургия. – 1982. – 112 с.
159. *Левинский Ю.В.* Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Металлургия. – 1975. – 295 с.
160. *Марцлин Р.В., Никурашина Н.И.* Гетерогенные равновесия. Саратов: Изд-во Саратов. гос. ун-та. – 1971. – 198 с.
161. *Глазов В.М., Пашинкин А.С.* Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. – М.: Изд-во РИО МИЭТ. – 1983. – 107 с.
162. *Коренев Ю.М.* $p - T - x$ фазовые диаграммы и анализ процессов сублима-

ции. // В кн.: Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова и А.А. Акишина. – М.: Изд-во МГУ. – 1984. – С. 157–192.
163. *Ricci J.E.* The Phase Rule and Heterogenious equilibrium: N.-Y. 1966. 505 p.
164. *Vogel R.* Die heterogenen Gleichgewichte. 2., beard. Aufl. Leipzig: Akad. Verl. Ges. – 1959. – 728 s.
165. *Lazarev V.B., Greenberg J.H., Popovkin B.A.* Current Topics in Material Science. V. 1/Ed. E. Kaldis North Holland Publisch Comp. 1978. – P. 657–695.
166. *Льюис Дж., Рендалл М.* Химическая термодинамика / Пер. с англ. А.Н. Лукницкого; под ред. П.А. Ребиндера. – Л.: ОНТИ. – 1936. – 532 с.
167. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гостехтеоретиздат. – 1956. – 508 с.
168. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамика растворов неэлектролитов. (Методическая разработка.) Ч. I. Идеальные и бесконечно разбавленные растворы. – М.: Множ. лаб-рия Химфака МГУ. – 1980. – 92 с.
169. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика. / Пер. с англ. И.И. Рогачева, Т.С. Рубинштейн. – М.: ИЛ. – 1949. – 612 с.
170. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистка веществ. – М.: Высшая школа. – 1974. – 160 с.
171. *Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А.* Ректификация разбавленных растворов. – Л.: Химия. – 1974. – 216 с.
172. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Степанов В.М., Колесников А.Н.* Корреляция межфазовых коэффициентов разделения дистилляционных и кристаллизационных процессов очистки. // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – С. 66–71.
173. Термодинамика разбавленных растворов. / *А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, И.М. Балашова, И.Б. Пукинский.* – Л.: Химия. – 1982. – 240 с.
174. *Кричевский И.Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. – М.: Химия. – 1975. – 120 с.
175. *Haase R., Münster A.* The theory of the infinitely dilute solutions. // Z. phys. Chemie. – 1950. Bd. 194. – S. 253–277.
176. *Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г.* Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: Изд-во МГУ. – 1976. – 360 с.
177. *Гончарский А.В., Черепащук А.М., Ягола А.Г.* Некорректные задачи астрофизики. – М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит. – 1985. – 352 с.
178. *Евсеев М.А., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. – М.: Изд-во МГУ. – 1966. – 131 с.
179. *Шульц М.М., Сторонкин А.В., Маркова Т.П.* Исследование химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов бинарных твердых растворов методом третьего компонента. // Ж. физ. химии. – 1958. – Т. 32. – № 11. – С. 2518–2524.
180. *Gokcen N.A., Chang E.T.* Integration of Gibbs – Duhem equation along phase boundaries in multicomponent systems. // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119. – № 7. – P. 876–878.
181. *Hala E.* Mutual relations between excess thermodynamic function related to different reference states. // Collect. Czech. Chem. Communics. – 1979. – V. 44. – № 8. – P. 2455–2459.
182. *Кричевский И.Р., Казарновский Я.С.* Вычисление состава паровой фазы над бинарным раствором. // Ж. физ. химии. – 1934. – Т. 5. – № 9. – С. 1222–1225.
183. Равновесие между жидкостью и паром. / *Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим.* – М.: ИЛ. – 1962. – 438 с.
184. *Ярым-Агаев Н.Л., Калиниченко В.П.* Метод расчета состава пара по изотерме зависимости давления насыщенного пара от состава раствора. // В кн.: Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука. – 1982. – С. 118–126.
185. *Самарина Т.И., Раскин А.Я., Лейтес И.Л.* Расчет состава паровой фазы над бинарным раствором с помощью сглаживающих сплайнов. // Теорет. основы хим. технол. – 1985. – Т. 19. – № 2. – С. 277–279.

186. *Нернст В.* Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. Спб. – 1904. – 620 с.
187. *Воронин Г.Ф.* Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике растворов. // В кн.: Современные проблемы физической химии. – М.: МГУ. – 1976. – Т. 9. – С. 29–48.
188. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. / Пер. с англ. А.Г. Спектора; под ред. А.А. Жуховицкого. – М.: Металлургиздат. – 1957. – 180 с.
189. *Герасимов Я.И., Гейдерих В.А.* Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ. – 1980. – 184 с.

190. *Hildebrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L.* Regular and related solutions. – N.-Y.: Van. Nostrand Reinhold. – 1970. – 228 p.
191. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* Regular solutions. Englewood Cliffs. – N.-Y.: Prentice-Hall, Inc. – 1962. – 180 p.
192. *Гильдебранд Д.Г.* Растворимость неэлектролитов / Пер. со 2-го англ. изд. Б.Я. Герчикова, Б.Г. Зискинда; под ред. М.И. Темкина. – М.: ГОНТИ. – 1938. – 167 с.
193. *Darken L.S.* Thermodynamics of binary metallic solutions. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – № 1. – P. 80–89.
194. *Серебренников А.А.* О граничной регулярности бинарных растворов. // Ж. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – № 11. – С. 2769–2772.
195. *Киреев В.А.* Об изменении энтропии и свободной энергии при образовании жидкостных смесей. // Ж. физ. химии. – 1940. – Т. 14. – № 11. – С. 1456–1468.
196. *Guggenheim E.A.* Muxtures. – Oxford: Clarendon Press. – 1952. – 270 p.
197. *Rushbrooke G.S.* Introduction to statistical mechanics. – Oxford: Clarendon Press. – 1949. – 334 p.
198. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 1982. – 455 с.
199. *Жаров В.Т., Коробков С.В.* О коэффициентах активности компонентов в гетерогенных системах. // Вестник ЛГУ. – 1982. – Вып. 3. – № 16. – С. 47–56.
200. *Prigogine I.* The Molecular Theory of Solution. – Amsterdam: North Holland Publishing Company. – 1957. – 448 p.

201. *Есин О.А.* Возможное формальное описание сильно упорядоченных систем уравнениями регулярных растворов. // Труды института металлургии УФ АН СССР, Свердловск: Изд-во Наука. – 1971. – Вып. 25 (ч. 3). – С. 15–20.
202. *Rastogy R.P.* Temperature dependence of interchange energy. // J. Indian Chem. Soc. – 1962. – V. 39. – № 3. – P. 215–219.
203. *Rowlinson J.S.* Liquids and liquid mixtures. – 2 d ed. – London: Butterworth. – 1969. – 371 p.
204. *Rastogy R.P., Nigam R.K.* Thermodynamic properties of binary mixtures of benzene, cyclohexane and carbon tetrachloride. // Trans Faraday Soc. – 1959. – V. 55. – P. 2005–2012.
205. *Rastogy R.P., Nigam R.K.* Thermodynamics of systems exhiliting complete miscibility in solid and liquid phases. // Proc. Natl. Inst. Sci India, A. – 1960. – V. 26. – P. 184–194.
206. *Срывалин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А.* Применение различных моделей раствора к жидким металлическим сплавам. // Ж. физ. химии. – 1968. – Т. 42. – № 3. – С. 717–722.
207. *Longuet-Higgins H.C.* The statistical thermodynamics of multicomponent systems. // Proc. Roy Soc., A. – London. – 1951. – V. 205. – P. 247–269.
208. *Buchowski H.* Solutions conformes et solutions regulieris de Hildebrand. // Colloq. Natl. Centre Rech. Sci. – 1965. – Sept. – P. 161–177.

209. *Hardy H.K.* A "sub-regular" solution model and its application to some binary alloy systems. // Acta Metallurgica. – 1953. – V. 1. – № 12. – P. 202–209.
210. *Sharkey R.L., Pool M.J., Hoch M.* Thermodynamic modeling of binary and ternary metallic solutions. // Met. Trans. – 1971. – V. 2. – № 11. – P. 3039–3049.

211. *Wohl K.* Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. // Chem. Engng. Progr. – 1953. – V. 49. – № 2. – P. 218–219.
212. *Jordan A.S.* Activity coefficients a regular multicomponent solution. // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119. – № 1. – P. 123–124.
213. *Kellog H.H.* Phys. Chem. in Metallurgy / Ed. R.M. Fischer, R.A. Oriani, E.T. Turkdogan. – Monroeville: U.S. Steel Research Lab. – 1976. – P. 49–55.
214. *Gokcen N.A.* Multicomponent regular solutions. // Scripta Metallurgica. – 1982. – V. 16. – P. 723–727.
215. *Мень А.Н., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И.* К термодинамическому анализу "субрегулярных" растворов. // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 180. – № 1. – С. 147–149.
216. *Bhatia A.B., Narch N.H.* Size effects, peaks in concentration fluctuations and liquidus curves of Na – Cs. // J. Phys., F.: Metal. Phys. – 1975. – V. 5. – № 6. – P. 1100–1106.
217. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ.; под ред. Е.Е. Ступаченко. – М.: ИЛ. – 1961. – 930 с.
218. *Kemeny S.* Lokális móltört – modellek, göz-folyadék és folyadék – folyadék egyensúlyok számitasúra. I. // Kem. Közlemények. – 1979. – Köt. 51. – № 1–2. – P. 215–233.
219. *Kemeny S.* Lokális móltört – modellek göz-folyadék és folyadék – folyadék egyensúlyok számitasára, II. // Kem. közl. – 1979. – Köt. 51. – № 3–4. – P. 311–344.
220. *Смирнова Н.А., Пукинский И.Б.* Физико-химическое обоснование математических моделей, используемых для описания и изучения гетерогенных равновесий. // В кн.: Математические проблемы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. – 1980. – С. 5–28.
221. *Wilson G.M.* A new expression for the excess free energy of mixing. // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – № 2. – P. 127–130.
222. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. // A.J.Ch.E. Journal. – 1968. – V. 14. – № 1. – P. 135–144.
223. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible. // AJChE Journal. – 1975. – V. 21. – № 1. – P. 166–118.
224. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия. – 1982. – 592 с.
225. *Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б.* Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма-Ата: Наука Каз. ССР. – 1977. – 343 с.
226. *Чесноков А.П., Дергачева М.Б., Козин Л.Ф.* Применение модели "окруженного" атома для определения термодинамических функций тройных металлических расплавов. // ЖФХ. – 1983. – Т. 57. – № 1. – С. 177–180.
227. *Bale C.W., Pelton A.D.* Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs – Duhem equation. // Met. Trans. – 1974. – V. 5. – P. 2323–2337.
228. *Рощин А.А., Могильницкий М.М., Комаров Е.В.* О существовании точек перегиба на зависимости активность – состав в бинарных растворах неэлектролитов. // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – С. 2624–2626.
229. *Bale C.W., Pelton A.D.* Series representation of the thermodynamic properties of solutions. // Canad. Met. Quart. – 1975. – V. 14. – № 3. – P. 213–219.
230. *Гультяй И.И.* Виды и типы зависимостей активностей компонентов от состава. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – № 8. – С. 2150–2151.
231. *Eriksson G.* Calculation of phase equilibria in milticomponent alloy systems using a specially adapted version of the program "SOLGASMIX". // Calphad. – 1984. – V. 8. – № 1. – P. 15–24.
232. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. – М.: Металлургия. – 1985. – 136 с.
233. *Brebrick R.F.* The liquidus line and Gibbs free energy of formation of a crystalline

compound A_mB_n (c). – The linear temperature approximation. // Met. Trans. – 1971. – V. 2. – № 6. – P. 1657–1662.
234. *Peuschel G.-P., Appelt R., Knoblach G., Butter E.* Thermodynamische Studien an $A^{III} - B^{V}$ Verbendungen. // Kristall and Technik. – 1979. – Bd. 14. – № 4. – S. 409–412.
235. *Морачевский А.Г., Мозер З., Фитцнер К.* Применение метода Крупковского для расчета термодинамических свойств жидких тройных металлических систем. // Ж. прикл. химии. – 1975. – Т. 48. – № 12. – С. 2752–2753.
236. *Fitzner K.* An extension of Krupkowski's method of interpreting thermodynamic properties of multicomponent compound – forming alloys. // Calphad. – 1981. – V. 5. – № 4. – P. 239–253.
237. *Бурылев Б.П., Першунина В.Я.* Исследование термодинамических свойств расплавов системы $FeCl_2$ – CsCl. // ЖФХ. – 1975. – Т. 49. – № 9. – С. 2211–2215.
238. *Морачевский А.Г.* Термодинамика фазовых равновесий и твердых фаз в металлических системах: Учебное пособие. – Л.: Изд-во ЛПИ им. М.И. Калинина. – 1983. – 84 с.
239. *Flemer V., Hajel B.* Note on the use of the Krupkowski relation in the thermodynamic study of $A^{III} - B^{V}$ systems. // Cryst. Res. Technol. – 1983. – V. 17. – № 7. – P. K71–K72.
240. *Mozer Z., Fitzner K.* Thermodynamic interpretation of systems with intermetallic compounds. // In: Thermodyn, Nucl. Mater. – Vienna. – 1975. – V. 2. – P. 379–390.
241. *Krupkowski A., Fitzner K.* Thermodynamic interpretation of binary metal systems utilizing. // Archiw Hitnictwa. – 1975. – V. 20. – № 4. – P. 529–537.
242. *Морачевский А.Г.* Термодинамика жидких сплавов: Учебное пособие. – Л.: Изд-во ЛПИ им. М.И. Калинина. – 1981. – 72 с.
243. *Havel J., Meloun M.* Multiparametric curve fitting. Part. IX, Simultaneous regression estrimation of stoichiometry and stability constants of complexes. // Talanta. – 1986. – V. 33. – № 5. – P. 435–441.
244. *Колосов Б.В.* Зависимость активности компонентов бинарного сплава от состава и температуры. // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – № 4. – С. 837–840.
245. *Tiller W.A.* The Use of Phase Diagrams in solidification. – In: Phase Diagrams, Mater. Sci. and Technol. / Ed. by A.M. Alper, V. 1. – Theory Principles and Techniques of Phase Diagrams. – N.-Y., London: Academic press. – P. 199–244.
246. *Velišek J.* Polynomial model for concentration and temperature dependence of excess thermodynamic functions. // Kovové Materiale. – 1983. – V. 2. – № 21. – P. 105–114.
247. *Brouwer N., Oonk H.A.J.* A direct method for the derivation of thermodynamic excess functions from TX phase diograms. 1. Possibilities and limitations. // Z. phys. Chem., Neue Folge. – 1977. – Bd. 105. – H. 3/4. – S. 113–123.
248. *Воронин Г.Ф.* Расчеты термодинамических свойств сплавов с использованием диаграмм фазовых состояний. // В кн.: Математические проблемы фазовых равновесий; под ред. Г.Ф. Воронина и Г.А. Коковина. – Новосибирск: Наука. – 1983. – С. 5–40.
249. *Сусарев М.П., Тойкка А.М.* О составах и температурных смещениях тройных азеотропов. XIII. Величины азеотропных параметров, допускаемые условиями устойчивости. // Ж. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – № 11. – С. 1680–1683.
250. *Delezalek F.* Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lözungen. // Z. phys. Chemie. – 1908. – Bd. 6. – H. 6. – S. 727–747.
251. *Смирнова Н.А.* Статистическая теория ассоциированных растворов. // В кн.: Химия и термодинамика растворов. – Л.: Изд. ЛГУ. – 1968. – С. 3–43.
252. *Смирнова Н.А.* О связи между теориями ассоциированных равновесий и решеточной теорией ассоциированных растворов в формулировке Баркера. // Теорет. и эксперим. химия. – 1974. – Т. 10. – Вып. 6. – С. 781–786.
253. *Морачевский А.Г., Майорова Е.А.* Применение модели ассоциированных растворов к жидким металлическим системам. // В кн.: Физико-химические ис-

следования металлургических процессов. – Свердловск: изд. УПИ. – 1980. – Вып. 8. – С. 36–50.
254. *Евсеев А.М., Николаева Л.С.* Применимость процедуры Долезалека для описания неидеальных разбавленных растворов. // Ж. физ. химии. – 1978. – Т. 52. – № 3. – С. 683–688.
255. *Marsh K., Kohler F.* Thermodynamic preperties of associated solutions. // J. Mol. Liquids. – 1985. – V. 30. – № 1. – P. 13–55.
256. *Elwenspoek M., Maxim P., Brinkmann R.*, a.o. Nuclear quadrupolar relaxation and association in liquid In – Sb. // Phys. Letters, A. – 1983. – V. 96. – № 8. – P. 435–438.
257. *Elwenspoek M., Brinkmann K., von Hartrott M.*, a.o. Association in atrongly interacting liquid binary alloys and nuclear spin relazxation. // J. Non–Cryst. Solids. – 1984. – 61/62. – P. 153–156.
258. *Larrain J.M.* High temperature thermodynamic properties of iron – nickel alloy. // Calphad. – 1980. V. 4. – № 3. – P. 155–171.
259. *Larrain J.M.* Thermodynamic properties of nickel – sulfur melts. // Calphad. – 1979. – V. 3. – № 2. – P. 139–157.
260. *Chuang Y.-Y., Chang Y.A.* Extension of the associated solution model to ternary metal – sulfur melts: Cu – Ni – S. // Met. Trans., B. – 1982. – V. 13. – P. 379–385.
261. *Дуров В.А.* К термодинамической теории идеальных ассоциированных растворов. // ЖФХ. – 1980. – Т. 54. – № 8. – С. 2116–2129.
262. *Дуров В.А.* Ассоциативные равновесия и термодинамические свойства жидких растворов неэлектролитов. // В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Тез. докл. 3 Всес. совещ.: Иваново. – 1984. – Т. 1. – С. 27.
263. *Дуров В.А.* К теории термодинамических свойств жидких ассоциированных растворов. // Тр. Моск. хим. техн. ин-та. – 1982. – № 212. – С. 71–82.
264. *Дуров В.А.* К термодинамическим исследованиям ассоциативных равновесий в жидких растворах. // Ж. общ. химии. – 1983. – Т. 53. – № 5. – С. 936–996.
265. *Copeman T.W., Stein F.P.* The derivation and application of solution thermodynamics for reactive components. // Fluid Phase Equilibria. – 1982. – V. 9. – № 2. – P. 149–165.
266. *Perry R.L., Telotte J.C., O'Connell J.P.* Solution thermodynamics for reactive components. // Fluid Phase Equilibria. – 1981. – V. 5. – P. 245–277.
267. *Абдрахманова А.Х., Дьяконов С.Г.* Определение функций распределения состава смеси по комплексам в бинарной ассоциированной смеси. // Физ. жидк. состояния. – 1984. – № 12. – С. 115–122.
268. *Liao Pok-Kai, Su Ching-Hua, Tung Tse, Brebrick R.F.* Quantitative simultaneous fit to the liquidus surface and thermodynamic data for the Ga – In – Sb system using an associated solution model for the liquid. // Calphad. – 1982. – V. 6. – № 2. – P. 141–169.
269. *Brebrick R.F., Su Ching-Hua, Liao Pok-Kai.* Associated solution model for Ga – In – Sb and Hg – Cd – Te. // In: Semiconductors and Semimetals. Deep levels, GaAs, alloys, photochemistry; Ed. by R.K. Williardson, A.C. Beer. – N.Y. etc.: Academic Press. – 1983. – V. 19. – P. 171–253.
270. *Бондарь А.Г., Фиалков Ю.Я., Попович О.Т.* Моделирование и исследование на ЭВМ термодинамических характеристик химических равновесий в двойных жидких системах. // Укр. хим. журн. – 1979. – Т. 45. – № 1. – С. 30–32.
271. *Cunat Ch., Hertz J.* Self-consistent solution of Sommer's partial Associated model. New approach of the configurational entropy. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1983. – V. 87. – P. 826–830.
272. *Predel B., Oehme G.* Kalorimetrische Untersuchung flüssiger Indium – Antimon – Legierungen inter dem Aspect eines Assoziationsgleichgewichts. // Z. Metallkunde. – 1976. – Bd 67. – H. 12. – S. 826–834.
273. *Gonston S.F.* Thermodynamic evidence of clustering on liquid Ga – Te alloys. // Phylosoph. Magazine, B. – 1981. – V. 43. – № 5. – P. 937–940.

274. *Sommer F.* Association model for the descriprion of the thermodynamic function of liquid alloys. I. Basic Concepts. // Z. Metallkunde. – 1982. – Bd 73. – H. 2. – S. 72–76.
275. *Sommer F.* Association model for the description of thermodynamic functions of liquids alloys. II. Numerical treatment and results. // Z. Netallkunde. – 1982. – Bd 73. – H. 2. – S. 77–86.
276. *Sommer F.* Influence of associate formation in alloy – melts on the thermodynamic quantities. // Calphad. – 1978. – V. 2. – № 4. – P. 319–324.
277. *Sommer F., Predel B., Elschenweek D.*, u.a. EinfluB einer assoziatbildung auf das thermodynamische verhalten von Legierungsschmelzen. // Ber. Bunsenges. – 1977. – Bd 81. – H. 10. – S. 997–1000.
278. *Lele S., Sastry G.V.S., Ramachandrarao P.* On evaluation of interchangt energies and the equilibrium constant from mixing enthalpies of a regular associated solution. // Z. Metallkunde. – 1984. – Bd 75. – H. 6. – S. 446–448.
279. *Барбаш В.А., Попович О.Т., Фиалков Ю.Я.* Метрическое уравнение двойной жидкости системы ассоциированный – неассоциированный компонент с универсальными взаимодействиями. // Изв. вузов. Химия и химич. технол. – 1982. – Т. 25. – № 10. – С. 1234–1237.
280. *Новиков В.И., Раевский О.А.* Расчет равновесий в растворах путем совместной обработки данных различных физико-химических методов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 6. – С. 1336–1341.
281. *Бондарь А.Г., Фиалков Ю.Я., Попович О.Т.* Расчет на ЭВМ констант равновесия и плотностей двойной жидкой системы. // Вестн. КПИ. Хим. машиностроен. и технол. – 1978. – № 15. – С. 111–113.
282. *Prigogine I.* Time, Structure, and Fluctuations. Science. – 1978. – V. 201. – № 4358. – P. 777–785.
283. *Денисов А.М., Крылов А.С., Кацнельсон А.М., Кашин В.И.* Численный метод нахождения параметров модели регулярных ассоциированных растворов. // В кн.: Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. 5 Всес. шк., 29 янв. – 1 февр., 1985. Тез. докл.: Новосибирск. – Ч. 3. – 1985. – С. 68–71.
284. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. – М.: Изд-во МГУ. – 1986. – 312 с.
285. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. – М.: Наука. – 1976. – 504 с.
286. *Быстров Л.В., Горский В.Г.* Техника выявления нелинейных моделей неполного ранга при решении обратных задач химического равновесия. // В кн.: Математические задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. – 1985. – С. 9–42.
287. *Смирнова Н.А., Алексеева М.В.* О зависимости концентрационных констант ассоциации от состава раствора. // Вестн. ЛГУ. – 1973. – Вып. 1. – № 4. – С. 103–114.
288. *Predel B., Oehme G.* Kalorimetrische Untersuchung flussiger Indium Antimon Legierungen inter dem Aspect eines Assoziationsgleichgewichts. // Z. Metallkunde. – 1976. – Bd 67. – H. 12. – S. 826 834.
289. *Rosa C.J., Rupf – Bolz N., Sommer F., Predel B.* Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpien flüssiger Indium – Antimon Legierungen. // Z. Metallkunde. – 1980. – Bd 71. H. 5. – S. 320 324.
290. *Wasai K., Mukai K.* Thermodynamic consideration of infinite dilute solutions of metal – oxygen liquid binary systems based on associated solution model. // J. Japan. Inst. Metals. – 1985. – V. 49. – № 2. – P. 134–143.
291. *Lele S., Ramachandrarao P.* Estimation of complex concentration in a regular associated solution. // Met. Trans., B. – 1981. – V. 12. – P. 659–666.
292. *Van der Lugt W., Geertsma W.* Liquid alloys with strong chemical interactions. // J. Non – Cryst. Solids. – 1984. – V. 61/62. – P. 187–200.
293. *Elwenspock M., Brinkmann R., Maxim P.*, a.o. Nuclear quardrupolar spin relaxa-

tion and association in binary liquid metallic alloys. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1983. – Bd. 87. – S. 823–826.
294. *Weihreter E., von Hartrott M., Höhne J.*, a.o. Concentration fluctuation in liquid alloys as seen by nuclear quardrupolar spin relaxation. // Phys. Let., A. – 1978. – V. 67. – № 5, 6. – P. 394–396.
295. *Vertes A.* Mössbauer studies on the structure of solutions. // In: Symp. struct. liquids and solut. commemorat. Tibor Erdey – Grúz Veszprem, 27 – 30 Aug. 1984. Collect. Abstr. Budapest. – 1984. – P. 132–133.
296. *Bergman C., Castanet R., Said H.*, a.o. Configurational entropy and the regular associated model for compound-forming binary systems in the liquid state. // J. Less Common Met. – 1982. – V. 85. – P. 121–135.
297. *Castanet R., M. Gilbert, Mathieu J.C.* Effect d'ordre a courte destance sur les proprietes thermodynamiques des solutions metalliques binaries fortement associees: entropies de configuration. // J. Less. Common. Met. – 1984. – V. 96. – P. 1–9.
298. *Said H., Castanet R., Gilbert M.* a.o. Modéle régulier associé a deux clusters pour alliages bunaires liquides. // J. Less. Common. Met. – 1984. – V. 96. – P. 79–91.
299. *Oonk H.A.J.* Phase theory. The thermodynamics of heterogeneous equilibria. Studies in midern thermodynamics, 3. – Amsterdam – Oxford – N.-Y.: Elsevierscientific publishing company. – 1981. – 269 p.
300. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Вывод уравнения кривой ликвидуса конгруэнтно плавящихся соединений на основе дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса. // ЖФХ. – 1978. – Т. 52. – № 11. – С. 2774–2778.
301. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Москвинова Н.А.* Уравнение кривой ликвидуса первичной кристаллизации соединения A_mB_n в приближении регулярных растворов. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225. – № 5. – С. 1096–1099.
302. *Malinovsky M., Safarikova A.* Equivalence of three forms of the equation of curves in binary systems. // In: Zb. pr. Chemicatechnol. fak. SVST, 1975 – 1976. Bratislava: – 1978. – P. 225–230.
303. *Tomiska J.* On the algebraic fitting of experimental thermodynamic data with special regard to employing of orthonormal polynominals. // Calphad. – 1975. – V. 9. № 1. – P. 15–28.
304. *Brebrick R.F.* Thermodynamic equation for the liquidus line of a narrow homogeneity range compound A_mB_n (c). // Met. Trans., A. – 1976. – V. 7. – № 10. P. 1609–1610.
305. *Корнев В.В., Дутчак Я.И., Коренчук Н.М.* Кривая ликвидус и трехфазное равновесие в бинарной системе с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 2563–2567.
306. *Vieland L.J.* Phase equilibria of III – V compounds. // Acta Met. – 1963. – V. 11. – P. 137–142.
307. *Nougaret P., Potier A.* – Thermodynamique des equilibres liquide – solide d'un Binaire III – V. Cas de GaSb. II (Reinterprétation). // Journ. Chem. Phys. et Phys. Chem. Biol. – 1969. – V. 66. – № 4. – P. 764–768.
308. *Кузнецов Г.М., Леонов М.П., Лукьянов А.С.* и др. Описание кривых ликвидус химических соединений A_mB_n. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 223. – № 1. – С. 124–126.
309. *Ротенберг В.А., Кузнецов Г.М.* Расчет линий ликвидуса в бинарных системах с конгруэнтно плавящимися соединениями. // ЖФХ. – 1974. – Т. 48. – № 2. – С. 464–466.
310. *Gokcen N.A.* Retrograde solubility in binary systems. // Scripta Metallurgica. – 1980. – V. 14. – P. 1185–1187.
311. *Васильев М.В.* К вопросу о ретроградных кривых солидуса и растворимости. // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – № 8. – С. 1940–1942.
312. *Gokcen N.A.* Thermodynamics. – Hawthorne, Cal.: Techscience Incorp. – 1975.
313. *Meijering J.L.* Thermodynamic analysis and synthesis of phase diagrams. // Physica, B. 1981. – V. 103. – P. 123–130.
314. *Rao J.K.* Thermodynamics of phase diagrams. // In: Phase Diagrams. Materials scien-

ce and technology; ed. by A.M. Alper. – N.-Y. – London: Academic Press. – 1970. – V. 1. – P. 1–43.
315. *Глазов В.М.* Об энтропиях плавления простых веществ в связи с периодическим законом Д.И. Менделеева. // ЖФХ. – 1972. – Т. 48. – № 2. – С. 464–466.
316. *Киргинцев А.Н.* Об одном способе определения ретроградной растворимости твердых растворов. // Изв. АН СССР, серия химич. – 1971. – № 6. – С. 1313–1314.
317. *Киргинцев А.Н., Исаенко В.А., Косяков В.И.* Определение линий солидуса в системах KCl – $SrCl_2$, RbCl – $SrCl_2$ и CsCl – $SrCl_2$ направленной кристаллизацией. // Изв. АН СССР, серия химич. – 1970. – № 2. – С. 439–441.
318. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Термодинамическая оценка величины растворимости легирующих элементов в полупроводниках с учетом степени их ионизации. // ЖФХ. – 1978. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 854–857.
319. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка положения уровня Ферми на основе данных по растворимости в двойных системах полупроводник – легирующий элемент. // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 232. – № 3. – С. 607–610.
320. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка положения уровня Ферми на основе данных по растворимости в кремнии. // В кн.: V симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок (тезисы докладов). – Новосибирск: Наука. – 1978. – С. 252–253.
321. *Глазов В.М., Передерий Л.И.* Термодинамический анализ ретроградного солидуса в системах кремний – донор, кремний – акцептор. // В кн.: Третья Всесоюзная конференция. Термодинамика и материаловедение полупроводников (тезисы докладов). – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – Т. 1. – С. 269.
322. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Уравнения кривой ликвидуса и термодинамический анализ систем с инконгруэнтно плавящимися соединениями. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 241. – № 6. – С. 1371–1374.
323. *Legendre B., Souleau C.* Phase equilibrium diagram of the gold – lead binary system. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1973. – № 7–8. – P. 2202–2206.
324. *Hiltgren R., Desai Pr.D., Hawkins D.J.* a.o. – Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. – Ohio: Amer. Soc. Metalls: Metall Park. – 1973. – 1435 p.
325. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во ВИНИТИ. – 1972. – Вып. VI. – С. 184.
326. *Мариничев А.И.* Уравнения смещенного равновесия для реакций с фазами переменного состава. // Вестник ЛГУ. – 1983. – Вып. 1. – № 4. – С. 118–120.
327. *Laugier A.* Thetmodynamics and phase diagram calculations in group II – VI and group IV – VI ternary systems using an associated aolution model. // Rev. Phys. Appl. Suppl. J. Phys. – 1973. – V. 8. – № 3. – P. 259–270.
328. *Jordan A.S.* A theory of regular associated solutions applied to the liquidus curves of the Zn – Te and Cd – Te systems. // Met. Trans. – 1970. – V. 1. – P. 239–249.
329. *Kelley J.D., Martin B.G., Szofrian F.K.* a.o. Application of the regular associated solution model to the Cd – Te and Hg – Te binary systems. // J. Electrochem. Soc. – 1982. – V. 129. – № 10. – P. 2360–2365.
330. *Jordan A.S., Zupp R.R.* Calculation of the minimum pressure, p–T diagrams and solidus of ZnTe. // J. Electrochem. Soc. – 1969. – V. 116. – № 9. – P. 1264–1287.
331. *Новожилов А.Ф., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Физико-химическое исследование системы GeSe – Se. // В кн.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. – Минск: 1973. – С. 132–134.
332. *Зломанов В.П., Новожилов А.Ф., Новоселова А.В., Макаров А.В.* Диаграмма состояния системы свинец – теллур. // В кн.: Полупроводниковые материалы и их применение. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 1977. – С. 80–103.
333. *Jordan A.S.* // A reveiw of semiconductor phase diagram calculations employing the regular associated solution (RAS) model. In: Calculations of Phase diagrams and thermochemistry of alloy phase / Ed. by J. A. Chang, J.P. Smith. – Warrendale, Pennsylvania: Met. Soc. AIME. – 1979. – P. 100.

334. *Osamura K., Murakami Y.* Phase diagram analysis using a partially associated solution model for III – V binary systems. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. – № 9. – P. 931–937.
335. *Stringfellow G.B.* The calculation of regular solution interaction parameters between elements from groups III, IV and V of the periodic table. // Mat. Res. Bull., 1971, V. 6. P. 371–380.
336. *Jordan A.S.* Calculation of phase equilibriums in the galliumbismuth and gallium phosphorus–bismuth systems based on a theory of regular associated colutions. // Met. Trans., 1976, v. 78, № 2, p. 191–202.
337. *Oonk H.A.J., Sprenkels A.* Types of T–x phase diagrams derived from Gibbs functions with the help of the equal – G curve. // Rec. trav. chim. Pays Bas. – 1969. V. 88. – № 11. – P. 1313–1331.
338. *Менделевич А.Ю., Крестовников А.Н., Глазов В.М.* Анализ фазового равновесия в псевдобинарных системах халькогенидов первой группы и исследование их в приближении регулярных растворов. // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 12. – С. 3067–3069.
339. *Менделевич А.Ю., Крестовников А.Н., Глазов В.М.* Анализ фазового равновесия в псевдобинарных системах халькогенидов I группы с катионным замещением. // В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука. – 1969. – С. 116–119.
340. *Костарев А.А.* Некоторые приложения термодинамики регулярных растворов. I. Условия образования различных типов диаграмм состояния бинарных систем. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – № 4. – С. 929–931.
341. *Bennet B.W., Shiflet G.J., Aaronson H.J.* Regular solution theory calculation of the congruent transformation point of solid solution. // Calphad. – 1978. V. 2. № 3. – P. 281–284.
342. *Глазов В.М.* Получение полупроводниковых материалов методом сверхбыстрого охлаждения расплава. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1984. – Т. 20. – № 7. – С. 1238–1243.
343. *Глазов В.М., Ятманов Ю.В.* Метастабильные твердые растворы, полученные при сверхвысоких скоростях охлаждения расплавов в системах $A^{V} - B^{VI}$. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 277. – № 2. – С. 391–394.
344. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ятманов Ю.В.* Термодинамическая оценка и экспериментальная проверка возможности бездиффузионной кристаллизации сплавов системы Bi – Te. // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – № 2. – С. 292–298.
345. *Глазов В.М., Ятманов Ю.В.* Тонкая структура метастабильных твердых растворов, образующихся при сверхвысоких скоростях охлаждения расплавов системы Bi – Te. // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – № 3. – С. 568–575.
346. *Van Hecke G.R.* The equal G analysis. A comprehensive thermodynamics treatment for the calculation of liquid cristalline phase diagrams. // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – № 10. – P. 2058–2064.
347. *Mager T., Lukas H.L., Petzov G.* Statistische Konstitutionsanalyse – Thermodynamische Konstitutionsmorphologie. // Z. Metallkunde. – 1972. – Bd 63. – H. 10. – S. 638–646.
348. *Mager T., Petzov G.* Statistische Konstitutionsanalyse – Logisches Eutscheidungsschema. // Z. Metallkunde. – 1972. – Bd 63. – H. 11. – S. 702–709.
349. *Каменецкая Д.С.* Анализ диаграмм состояния бинарных систем при переменном давлении. // Ж. физ. химии. – 1964. – Т. 38. – Вып. 1. – С. 73–74.
350. *Каменецкая Д.С.* Анализ и расчет $p - T - C$ диаграмм состояния. // В кн.: Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния: под ред. акад. Н.В. Агеева. – М.: Наука. – 1985. – С. 5–12.
351. *Удовский А.Л.* Аналитическая термодинамика фазовых равновесий многокомпонентных систем и ее применение к анализу и расчету диаграмм состояния. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Наукова думка. – 1984. – С. 112–146.

352. *Кауфман Л., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. / Пер. с англ. А.Л. Удовского, Г.И. Хохловой, Д.Б. Черкова; под ред. И.Л. Аптекаря и А.Я. Шиняева. – М.: Мир. – 1972. – 328 с.
353. *Воронин Г.Ф.* Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах. // В кн.: Физическая химия. Современные проблемы; под ред. акад. Я.М.Колотыркина. – М.: Химия. – 1984. – С. 112–143.
354. *Гайдуков А.М., Удовский А.Л., Масленков С.Б.* Алгоритм общего метода термодинамического расчета диаграмм состояния двухкомпонентных систем. // В кн.: Математические задачи химической термодинамики; под ред. Г.А. Коковина. – Новосибирск: Наука. – 1985. – С. 142–152.
355. *Hillert M.* Some viewpoints on the use of a computer for calculationg phase diagrams. // Phisica, B. – 1981. – V. 103. – № 1. – P. 31–40.
356. *Иванов О.С., Удовский А.Л.* Современное состояние и перспективы термодинамического расчета диаграмм состояния металлических систем. // В кн.: Сплавы для атомной энергетики. – М.: Наука. – 1979. – С. 5–7.
357. *Масленков С.Б., Удовский А.Л., Гайдуков А.М.* Этап разработки общего метода термодинамического расчета диаграмм состояний двухкомпонентных систем. // В кн.: Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния; под ред. акад. Н.В. Агеева. – М.: Наука. – 1985. – С. 98–102.
358. *Ansara I.* Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams. // Int. Metals Rev. – 1979. – V. 24. – № 1. – P. 20–53.
359. *Spencer P.J., Barin I.* Computer–generated phase diagrams // Int. J. Mater. Eng. Appl. – 1979. – V. 1. – № 3. – P. 167–179.
360. *Dieters U.K.* A modification of Newton–Raphson algoritm for phase equilibria calculations using numerical differentiation of the Gibbs energy // Fluid Phase Equilibria. – 1985. – V. 19. – P. 287–293.
361. *Rudman P.S.* Termodynamic Analysis and Synthesis of Phase Diagrams // Advan. Mater. Res. – 1970. – V. 4. – P. 147–293.
362. *Lukas H.L., Weiss J., Henig E.Th.* Strategies for the calculation of phase diagrams // Calphad. – 1982. – V. 6. – № 3. – P. 229–251.
363. *Pelton A.D.* Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermodynamics // Ber. Bunsenges Phys. Chem. – 1983. – Bd 87. – S. 183–188.
364. *Lukas H.L., Henig E.Th., Zimmerman B.* Optimization of Phase Diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data // Calphad. – 1977. – V. 1. – № 3. – P. 225–236.
365. *Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А.* Термодинамическое описание фазовых равновесий в приближении идеальных растворов с учетом химических равновесий. I. Расчет фазовых равновесий в бинарных системах с химическим равновесием вида: $A + B = AB$ // ЖФХ. – 1982. – Т. 56. – № 11. – С. 55–59.
366. *Хариф Я.Л.* Термодинамическая классификация промежуточных фаз в бинарных системах // В кн.: Исследование в области химии и химической технологии материалов для электронной техники. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Вып. 133. – С. 62–66.
367. *Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А.* О причине сингулярности ликвидуса в точке конгруэнтного плавления химического соединения // Ж. физ. химии. – 1984. – Т. 58. – Вып. 5. – С. 1282–1285.
368. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Развитие учения И.С. Курнакова о связи термической стабильности неорганических соединений с кривизной ликвидуса в точке плавления // Ж. неорг. химии. – 1983. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 180–190.
369. *Есин О.А.* Термодинамическое исследование диаграмм плавкости диссоциирующих химических соединений // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1949. – Т. 17. – С. 38–63.
370. *Агеев Н.В., Макаров Е.С.* О взаимоотношении между дальтонидными и бертоллидными фазами в металлических системах // Ж. общ. химии. – 1943. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 242–248.
371. *Есин О.А.* Кривизна максимума кривых плавкости как функция диссоциа-

ции химического соединения // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1949. – Т. 19. – С. 151–154.
372. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка степени диссоциации сложных соединений в приближении регулярных растворов. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225. – № 6. – С. 1347–1350.
373. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Степень диссоциации теллуридов галлия и индия в точке плавления по данным кривизны ликвидуса // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1977. – Т. 13. – № 2. – С. 217–221.
374. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Расчет степени диссоциации полупроводниковых соединений по кривизне ликвидуса. – М.: РИО МИЭТ. – 1980. – 77 с.
375. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* О диссоциации бинарного соединения в квазибинарных растворах трехкомпонентных систем // Ж. физ. химии. – 1977. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 2783–2787.
376. *Wyatt P.A.H.* Nonideality and calculation of extents of dissociation of liquid compounds. // Trans. Far. Soc. – 1968. – V. 64. – № 3. – P. 662–665.
377. *Поярков К.Б.* Исследование термодинамических свойств и термической стабильности полупроводниковых соединений магния с элементами IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева: Автореф. дис. канд. хим. наук. – М.: МИЭТ. – 1981. – 26 с.
378. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* К методике получения однофазных халькогенидов меди и серебра. // Изв. АН СССР. – Неорг. матер. – 1977. – Т. 13. – № 5. – С. 917–918.
379. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Поярков К.Б.* Термодинамика полупроводниковых соединений Mg_2B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb). *Обзоры по электронной технике.* Серия 6. Материалы. – Вып. 9 (917). – 1982. – 45 с.
380. *Бурханов А.С., Павлова Л.М., Курешов В.А.* Исследование термической устойчивости соединений Cu_2B^{VI} (B^{VI} – S, Se, Te) в жидкой фазе на основе данных по кривизне ликвидуса. – В кн.: Третья Всесоюзная конференция. Термодинамика и материаловедение полупроводников, май 1986 г. (тезисы докладов). Т. П. – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – С. 219–220.
381. *Павлова Л.М., Гаев Д.С.* Термографическое исследование кривизны ликвидуса и расчеты термодинамических свойств в системах Ge – Se, Sn – Se, Pb – Se, Sb – Se, Bi – Se. // Электронная техника. Материалы. – 1984. – Вып. 9 (194). – С. 74–77.
382. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Гаев Д.С.* Исследование термической стабильности селенидов элементов IV и V групп периодической системы на основе данных по кривизне ликвидуса в точке плавления. // Ж. неорган. химии. – 1984. – Т. 29. – № 4. – С. 1079–1085.
383. *Johannsen V.F., Vollmer H.* Undersuchungen in system Kupfer – Kupfersulfid. – Z. Erzbergbau und Metallhüntenwessen. – 1960. – Bd 13. – № 7. – S. XXI.
384. *Geffken R., Miller E.* Phase diagrams and thermodynamic properties of the Mg – Si and Mg – Ge systems. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – № 11. – P. 2323–2328.
385. *Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L.* Thermodynamic properties of magnesium – tin alloys by an improved isopiestic method. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 11. – P. 114–121.
386. *Павлова Л.М., Смирнова Н.А.* Определение термической устойчивости антимонида цинка на основе данных по кривизне ликвидуса в точке плавления. V Всесоюзное координационное совещание по полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{V}$, Душанбе, 24 – 26 мая 1982. – М.: Наука. – 1982. – С. 62.
387. *Vuillard G., Piton J.-P.* Sur les transformations des phases intermetalliques du systeme antimoine – zinc. // Compt. Rendus, C. – 1966. – T. 263. – P. 1018–1021.
388. *Fischer H.J., Phillips A.* Viscosity and density of liquid lead – tin and antimony – cadmium alloys. // Trans. AIME. – 1954. – V. 200. – P. 1060–1070.
389. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений в приближении теории регулярных растворов с учетом

температурно-концентрационной зависимости энергии смешения. // ЖФХ. – 1976. – Т. 50. – № 11. – С. 2764–2768.
390. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Расчет степени диссоциации по кривизне ликвидуса конгруэнтно плавящихся соединений в приближении теории регулярных растворов. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1976. – Т. 12. – № 12. – С. 2114–2119.
391. *Раков В.В., Лайнер Б.Д., Мильвидский М.Г.* Исследование линии трехфазного равновесия в системе галлий – мышьяк. // Ж. физ. химии. – 1970. – Т. 54. – № 7. – С. 1641–1645.
392. *Van den Boomgaard J., Schol K.* The $p - T - x$ phase diagrams of the systems In – As, Ga – As and In – P. // Philips Res. Repts. – 1957. – V. 12. – № 2. – С. 127–140.
393. *Каратаев В.В., Мильвидский М.Г., Немцова Г.А.* и др. Исследование $p - T - x$ диаграммы системы In – As. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 5. – С. 830–834.
394. *Liu T.S., Peretti E.A.* The indium – arsenic system. // Trans. AIME. – 1953. V. 45. – P. 677–685.
395. *Уразов Г.Г.* Антимониды алюминия. // Изв. ин-та физ.-хим. анализа. – 1921. – Т. 1. – Вып. 2. – С. 461–471.
396. *Koster W., Thoma B.* Aufbau der systeme Gallium – Antimon, Gallium – Arsen und Aluminium – Arsen. // Z. Metallkunde. – 1955. – Bd 46. – H. 4. – S. 291–293.
397. *Liu T.S., Peretti E.A.* The indium – antimony system. // Trans. ASM. – 1952. V. 44. – P. 539–548.
398. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / *Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская.* – М.: Наука. – 1975. – 220 с.
399. *Newman P.C., Brice J.C., Wright H.C.* The phase diagram of the gallium – tellurium system. // Philips Res. Repts. – 1961. – V. 16. – P. 41–50.

400. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Ронельберга. – М.: Металлургиздат. – 1962.
401. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Исследование термической стабильности теллуридов Ge, Sn, Pb на основе данных по кривизне ликвидуса и оценка термодинамических свойств растворов в соответствующих двойных системах. // Ж. физ химии. – 1983. – Т. 57. – № 9. – С. 2155–2162.
402. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука. – 1975. – 197 с.
403. *Kurosawa S., Nakamura Y., Shimoji M.* The electrical conductivity and phase diagram of the molten tin – tellurium system. // J. Less-Common Metals. – 1980. V. 70. – P. 119–121.
404. *Rakotomavo J., Baron M.-C., Petot C.* Thermodynamic properties of liquid tellurium alloys at high temperature. // Met. Trans., B. – 1981. – V. 12. – P. 461–467.
405. *Quenez P., Khodadad P., Ceolin R.* Étude conplementaire du diagramme Ge – Se et sa nouvelle interpretation. // Bull Soc. Chim. Fr. – 1972. – V. 1. – P. 117–121.

406. *Brebrick R.F.* Homogeneity ranges and Te_2-pressure along the three-phase curves for $Bi_2Te_3(c)$ and 55 – 58 at. % Te, peritectic phase. // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V. 30. – P. 719–713.
407. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. – М.: Наука. – 1979. – 288 с.
408. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей / Под ред. В.Н. Вапника. М.: Наука. – 1984. – 816 с.
409. *Верлань А.Ф., Сизиков В.С.* Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы: Справочное пособие. – Киев: Наукова думка. – 1986. – 544 с.
410. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Методы расчета радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения на основе данных термического анализа. // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – Вып. 3. – С. 547–563.
411. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической обработки наблюдений. – 2-е изд. – М.: Физматгиз. – 1962. – 399 с.

412. *Милн В.Э.* Численный анализ / Пер. с англ. А.И. Жукова; под ред. К.А. Семендяева. – М.: ИЛ. – 1951. – С. 57–69.
413. *Пацукова Н.Н.* Исследование в области термодинакими двойных солей. Автореф. дисс... канд. хим. наук – М.: ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР. – 1953. – 8 с.
414. *Суэтин П.К.* Классические ортогональные полиномы. – М.: Наука. – 1976. – 327 с.
415. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений / Пер. с англ. Х.Д. Икрамова. – М.: Мир. – 1980. – 277 с.
416. *Агеев М.И., Алик В.П., Марков Ю.И.* Библиотека алгоритмов. М.: Советское радио. – 1976. – С. 44.
417. *Peck J.E.* // J. Soc. Industr. Appl. Math. Rev. – 1961. – V. 4. – № 2. – P. 135.
418. *Тарасов В.Д.* Оценка погрешности при дифференцировании и интегрировании эмпирического уравнения, полученного методом наименьших квадратов. // В кн.: 8 Всесоюзная конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Иваново, 1979. Тезисы докладов, П–ПКТБМ. Иваново. – 1979. – С. 438–441.
419. *Хартман К., Лецкий Э., Шефер В.* Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Пер. с нем. Г.А. Фомина и Н.С. Лецкой; под ред. Э.К. Лецкого. – М.: Мир. – 1977. – 552 с.
420. *Taitel Y., Tamir A.* Avoiding unwarranted inflection points in fitting of data. // AIChE Journ. – 1983. – V. 29. – № 1. – P. 153–157.
421. *Landis F., Nilson E.N.* The determination of thermodynamic properties by direct differentiation technique. // In: Progress in international research on thermodynamics and transport properties. – N. – Y.: Academic Press. – 1962. – P. 218.
422. *Альберг Дж., Нильсон Э., Уолш Дж.* Теория сплайнов и ее приложения. Пер. с англ. Ю.Н. Субботина; под ред. С.Б. Стечкина – М.: Мир. – 1972. – 316 с.
423. *Заявьялов Ю.С., Квасов В.Н., Мирошниченко В.Л.* Методы сплайн-функций. – М.: Наука. – 1980. – 352 с.
424. *Klaus R.L., Van Ness H.C.* An extension of spline – fit technique and application to thermodynamic data. // AIChE Journ. – 1967. – V. 13. – № 6. – P. 1132.
425. *Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф.* Применение сплайнов в термодинамике растворов. // В кн.: Термодинамика металлических систем. – Алма-Ата: Наука, Каз. ССР. – 1979. – С. 38–43.
426. *Едвабник И.Ю., Новик Ф.С., Цейтлин Н.А.* Использование двухстронних сплайнов для аппроксимации сложных физико-химических кривых. // Зав. лаб. – 1985. – Т. 51. – № 1. – С. 54–57.
427. *Новик Ф.С., Цейтлин М.А.* Кусочно-гладкая аппроксимация элементов диаграмм состояния. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1982. – № 4. – С. 175–178.
428. *Глазов В.М., Айвазов А.А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. – М.: Металлургия. – 1980. – 172 с.
429. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука. – 1978. – 306 с.
430. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Оценка температурной зависимости константы диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения на основе данных по кривизне ликвидуса. // ЖФХ. – 1981. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1705–1709.
431. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. – М.: Атомиздат. – 1970. – 398 с.
432. *Павлова Л.М., Ломов А.Л., Ильина Е.Б.* К методике высокотемпературных измерений ЭДС полупроводниковых расплавов. // В кн.: Третья Всесоюзная конференция. Термодинамика и материаловедение полупроводников (тезисы докладов). – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – Т. 2. – С. 352.
433. *Anderson T.J., Aselage T.L.* Solid state electrochemical study of (gallium + antimony) liquid alloys. // Journ. Chem. Thermodyn. – 1983. – V. 15. – № 10. – P. 927–940.
434. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ильина Е.Б.* Расчет степени диссоциации соединений в бинарных растворах на основе исследований из волюметрических свойств. // Ж. неорг. химии. – 1986. – Т. 31. – Вып. 11. – С. 2968–2974.
435. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ильина Е.Б.* Компьютерное моделирование хими-

ческого строения растворов в системах A^{III} – Sb (A^{III} – Al, Ga, In) на основе измерения объемных свойств. // В кн.: Третья Всесоюзная конференция "Термодинамика и материаловедение полупроводников" (тезисы докладов). – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – Т. 2. – С. 352.
436. *Bhatia A.B., Singh R.N.* Volume of mixing of compound forming molten alloys. // Phys. Letters. – 1980. – V. 78A. – № 5, 6. – P. 460–462.
437. *Павлова Л.М., Ильина Е.Б., Гвоздикова Л.В.* Исследование плотности жидких сплавов в системах Ga – Sb и In – Sb. // В кн.: Материалы электронной техники. Сб. научных трудов МИЭТ. – М.: РИО МИЭТ. – 1984. – С. 113–119.
438. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Анализ кривых плавкости конгруэнтных диссоциирующих соединений в приближении регулярных растворов. // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 218. – № 3. – С. 600–603.
439. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Карагодин Ю.А.* О диссоциации тройных конгруэнтно плавящихся соединений в системах одноименных халькогенидов Cu и Ge(Sn). // Изв. АН СССР, Неорг. матер. – 1978. – Т. 14. – № 5. – С. 824–826.
440. *Павлова Л.М., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф.* и др. Оценка степени диссоциации некоторых соединений $A^{II}_K B^{V}_N$ в приближении простой асимметрической модели растворов. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238. – № 1. – С. 108–111.
441. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Фазовые равновесия гетерогенных систем. Теория растворов в приложении к анализу фазовых равновесий. – М.: РИО МИЭТ. – 1975. – 156 с.
442. *Дутчак Я.И., Корнев В.В., Коренчук Н.М.* Фазовые равновесия в бинарной системе с конгруэнтно плавящимся химическим соединением A_mB_n. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 2568–2572.
443. *Корнев В.В., Коренчук Н.М., Дутчак Я.И.* Уравнение кривой ликвидуса в бинарных системах с конгруэнтно плавящимся химическим соединением. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – Вып. 1. – С. 16–20.
444. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Сдвиг максимума на кривой плавкости от стехиометрии и диссоциация конгруэнтно плавящихся химических соединений. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – Вып. 4. – С. 821–825.
445. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Изменение степени диссоциации соединения A_mB_n вдоль кривой ликвидуса. // ЖФХ. – 1981. – Т. 55. – Вып. 9. – С. 2268–2273.
446. *Schneider M., Guillaume J.C.* Etude des alliages liquides du systems plomb – selenium a l'aide de mesures electrochimiques. // Journ. Phys. Solids. – 1974. – V. 35. – P. 471–478.
447. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{V}$ / В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. – М.: Наука. – 1978. – 256 с.
448. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Об оценке структурного фактора по кривизне ликвидуса в двойных системах с конгруэнтно плавящимися соединениями. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 254. – № 5. – С. 1162–1166.
449. *Zabdyr L.* Thermodynamic properties of intermetallic compounds: free energie and heat of formation of CdSb. // Arch. Hutnictwa. – 1979. – T. 24. – Z. 1. – P. 95–101.
450. *Винокурова Г.А., Гейдерих В.А., Валуев И.А.* Термодинамические свойства сплавов кадмия с сурьмой. // ЖФХ. – 1980. – Т. 54. – Вып. 9. – С. 2255–2258.
451. *Geffken R., Komarek K.L., Miller E.* Thermodynamic properties and second – order phase transition of liquid Cd – Sb – alloys. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – P. 1151–1160.
452. *Павлова Л.М., Поярков К.Б.* Характер диссоциации станнида магния и термодинамические свойства расплава. // ЖФХ. – 1982. – Т. 56. – Вып. 2. – С. 295–299.
453. *Павлова Л.М., Глазов В.М.* Исследование особенностей строения расплавов в системах Mg – B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb) на основе данных по фазовым равновесиям. // Ж. неорг. химии. – 1984. – Т. 29. – Вып. 5. – С. 1269–1276.
454. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Поярков К.Б.* $p - T - x$ диаграммы двойных систем Mg – B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn). // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1465–1469.

455. *Павлова Л.М., Гаев Д.С.* Термографические исследования кривизны ликвидуса и расчеты термодинамических свойств расплавов в системах Ge – Se, Sn – Se, Pb – Se, Bi – Se, Sb – Se. // В кн.: Вторая Всесоюзная конференция. Термодинамика и полупроводниковое материаловедение (Тезисы докладов). – М.: Изд. во ЦНИИ "Электроника". – 1983. – С. 88–89.
456. *Павлова Л.М., Гаев Д.С., Смирнов А.Б.* Исследование термодинамических свойств расплавов систем A^{IV} – Se. // В кн.: Полупроводниковые материалы. – М.: РИО МИЭТ. – 1983. – С. 81–86.
457. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* О диссоциации бинарного соединения в квазибинарных растворах трехкомпонентных систем. // ЖФХ. – 1977. – Т. 51. – № 11. – С. 2783–2787.
458. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Изменение степени диссоциации соединения A_mB_n вдоль кривой ликвидуса квазибинарной диаграммы состояния $C - A_mB_n$. // ЖФХ. – 1982. – Т. 56. – № 2. – С. 290–294.
459. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Роль диссоциации соединений в процессе легирования полупроводников. // В кн.: Исследования в области химии и химической технологии материалов для электронной техники. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Вып. 133. – С. 41–56.
460. *Глазов В.М., Малютина Г.Л.* Взаимодействие германия с арсенидами галлия и индия. // Ж. неорг. химии. – 1963. – Т. 8. – № 8. – С. 1921–1927.
461. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Передерий Л.И.* Совместная растворимость и донорно-акцепторное взаимодействие селена и кадмия в арсениде галлия. // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – Вып. 1. – С. 32–36.
462. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Передерий Л.И.* Изучение донорно-акцепторного взаимодействия в системе GaAs – Cd – Se. // В кн.: V Всесоюзное совещание по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. – М.: РИО ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР. – 1982. – С. 57.
463. *Глазов В.М., Лебедева Л.В.* Экспериментальное исследование раздельной и совместной растворимости легирующих элементов донорного и акцепторного типа в арсениде галлия. // Электрон. техн., серия 6. Материалы. – 1974. – № 12. – С. 54–60.
464. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Передерий Л.И.* Исследование взаимодействия германия с фосфидами индия и галлия. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1977. – Т. 13. – № 2. – С. 209–213.
465. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Грязева Н.Л.* Исследование фазового равновесия и анализ межмолекулярного взаимодействия в квазибинарных системах GaSb – Zn(Cd)Te. // В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. – Баку: Изд-во Элм. – 1975. – С. 368–371.
466. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Лебедева Л.В.* Термодинамический анализ взаимодействия арсенида галлия с теллуридами цинка и кадмия. // В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. – Баку: Изд-во Элм. – 1975. – С. 372–375.
467. *Глазов В.М., Нагиев В.А., Рзаев Ф.Р.* Фосфид индия и принципы его легирования. – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1974. – 108 с.
468. *Глазов В.М., Нагиев В.А., Ализаде Д.З.* Арсенид индия и принципы его легирования. – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1974. – 120 с.
469. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Лебедева Л.В.* Исследование и анализ фазового равновесия в квазибинарных системах GaAs – Zn(Cd)Te. // Электрон. техн., серия 6. Материалы. – 1973. – Вып. 7. – С. 49–55.
470. *Глазов В.М., Крестовников А.Н., Ализаде Д.З.* и др. Исследование и анализ фазового равновесия в квазибинарных системах InAs – Zn(Cd)Te. // Электрон. техн., серия 6. Материалы. – 1974. – Вып. 5. – С. 63–68.
471. *Глазов В.М., Крестовников А.И., Нагиев В.А.* и др. Фазовые равновесия в квазибинарных системах InP – ZnTe, InP – CdTe. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1973. – Т. 9. – № 11. – С. 1883–1889.
472. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Передерий Л.И.* Анализ характера межмолекулярного взаимодействия и термодинамические свойства расплавов CaAs – CdSe. //

В кн.: Термодинамика металлических систем. – Алма-Ата: Наука. Каз ССР. – 1979. – Т. 2. – С. 26–29.
473. *Глазов В.М.* О химическом взаимодействии между легирующими компонентами в тройных сплавах в жидком состоянии. // Изв. АН СССР, отд. техн. наук. – 1962. – № 1. – С. 89–93.
474. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Евдокимов А.В.* О бездиффузионной кристаллизации в системах Ge – $A^{III}B^{V}$. // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 232. – № 2. – С. 371–374.
475. *Глазов В.М.* Кристаллизация сплавов при сверхвысоких скоростях охлаждения. // В кн.: Проблемы металловедения цветных металлов. – М.: Наука. – 1979. – С. 181–192.
476. *Белов А.Ф., Акопян Р.А., Глазов В.М.* и др. Физико-химические принципы формирования структуры материалов при сверхвысоких скоростях охлаждения. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т 238. – № 5. – С. 1128–1131.
477. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Акопян Р.А.* и др. Получение непрерывных твердых растворов в системе Ge – GaAs методом бездиффузионной кристаллизации. // ЖФХ. – 1978. – Т. 52. – Вып. 7. – С. 1811–1812.
478. *Белов А.Ф., Акопян Р.А., Павлова Л.М.* и др. Экспериментальное и термодинамическое обоснование структурной модели раствора типа элемент – соединение, полученного при сверхвысоких скоростях охлаждения. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 254. – № 3. – С. 664–667.
479. *Акопян Р.А.* Ретроградный распад твердых растворов. – М.: Металлургия. – 1985. – 122 с.

480. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Евдокимов А.В.* и др. О возможности бездиффузионной кристаллизации в системах Ge – $A^{III}B^{V}$. // В кн.: Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. – М.: РИО МИЭТ. – 1976. – Вып. 24. – С. 12–18.
481. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Сокуренко С.И.* Получение метастабильных твердых растворов Ge – GaP и Ge – InP при высоких скоростях охлаждения. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 279. – № 1. – С. 125–129.
482. *Faber T.E., Ziman J.M.* A theory of the ekectrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys. // Phil. Mag. – 1965. – V. 11. – № 109. – P. 153–173.
483. *Turner R., Crozien E.D., Cochran J.* Compressibility and partial structure factors in zerowave vectors limit of liquid copper – tin alloys. // J. Phys. C.: Solid state Phys. – 1973. – V. 6. – № 23. – P. 3359–3371.
484. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Исследование температурной зависимости скорости звука в расплавах полупроводниковых соединений Mg_2Sn и Mg_2Pb. // Физика и техника полупроводн. – 1981. – Т. 15. – Вып. 11. – С. 2267–2269.
485. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Осцилляция скорости ультразвука в электронных расплавах при их нагревании. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273. – № 2. – С. 371–374.

486. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Аномалии политерм скорости ультразвука в расплавах моно- и сесквителлуридов галлия и индия. // Физика и техника полупроводн. – 1984. – Т. 18. – Вып. 7. – С. 1298–1300.
487. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г.* и др. Исследование скорости распространения ультразвука в расплавах систем A^{V} – Te (A^{V} – Sb, Bi). // Теплофизика высоких температур. – 1984. – Т. 22. – № 5. – С. 898–905.
488. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Исследование температурной зависимости скорости ультразвука в расплавах селена и теллура. // Физика и техника полупроводн. – 1985. – Т. 19. – Вып. 4. – С. 656–661.
489. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г.* и др. Исследование акустических свойств расплавов в системах A^{IV} – Te (A^{IV} – Ge, Sn, Pb). // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – Вып. 4. – С. 886–891.
490. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г.* Исследование акустических свойств расплавов системы Al – Sb. // Теплофизика высоких температур. – 1985. – Т. 23. – № 4. – С. 707–713.

491. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г.* Физико-химический анализ двойных жидких систем Ga – Te и In – Te с применением ультраакустического метода исследования. // Ж. неорг. химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 9. – С. 2376–2380.
492. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Поярков К.Б.* и др. Исследование акустических свойств расплавов в системах Mg – Sn и Mg – Pb и оценка их сжимаемости. // ЖФХ. – 1984. – Т. 58. – Вып. 8. – С. 1913–1917.
493. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Особенности характера температурной зависимости сжимаемости расплавов полуметаллов и полупроводников. // Физика и техника полупроводн. – 1986. – Т. 20. – Вып. 3. – С. 547–550.
494. *Леонтович М.А.* Ввведение в термодинамику. Стастистическая физика. – М.: Наука. – 1983. – 416 с.
495. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – Изд. 2-е перераб. – М.: Наука, – 1964. – 567 с.
496. *Хилл Т.Л.* Статистическая механика. Пер. с англ. Ю.А. Церковникова и В.В. Толмачева / Под ред. С.Б. Тябликова. – М.: ИЛ. – 1960. – 487 с.
497. *Толпыго К.Б.* Термодинамика и статистическая физика. – Киев: Изд-во Киевск. ун-та. – 1966. – 364 с.
498. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. – М.: Физматиздат. – 1959. – 532 с.
499. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука. – 1967. – 336 с.
500. *Шахпаронов М.И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. – М.: Изд-во МГУ. – 1963. – 281 с.
501. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, – 1981. – 352 с.
502. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука. – 1972. – 400 с.
503. *Van Hove L.* Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interactiong particles. // Phys. Rev., 1954. – V. 95. – № 1. – P. 249–262.
504. *Марч Н., Тоси М.* Движение атомов жидкости / Пер. с англ. В.У. Белоусова; под ред. В.М. Глазова. – М.: Металлургия. – 1980. – 296 с.
505. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Д. Рашбрука. Ч. 2. Экспериментальные исследования. Пер. с англ.; под ред. А.З. Голика и Ю.И. Шиманского. – М.: Мир. – 1973. – 400 с.
506. Рассеяние тепловых нейтронов / Под ред. П. Игелстафа. пер. с англ. И.П. Еремеева. И.П. Садикова, Г.Я. Труханова. – М.: Атомиздат. – 1970. – 456 с.
507. *Марч Н.Г.* Жидкие металлы / Пер. с англ.; под ред. В.М. Глазова. – М.: Металлургия. – 1972. – 128 с.
508. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 1980. – 328 с.
509. *Bhatia A.B., Gupta O.P.* Electrical resistivities of dilute alloys and diviations from Matthiessen's rule. // Phys. Rev. A. – 1969. – V. 29. – № 6. – P. 358–359.
510. *Green M.P., Kohn W.* Resistivity of solid and liquid sodium. // Phys. Rev., A. – 1965.– V. 137. – № 2. – P. 513–522.
511. *Наберухин Ю.И.* Структура простых жидкостей. Статистическая теория. Учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГУ. – 1978. – 68 с.
512. *Копли Дж.Р.Д., Лавси С.У.* Индивидуальное и коллективное движение атомов в немолекулярных жидкостях. // В кн.: Жидкие металлы; под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда. Пер. с англ. С.Н. Горина и Л.М. Павловой; под ред. В.М. Глазова. – М.: Металлургия. – 1980. – С. 309–329.
513. *Bhatia A.B., Thornton D.E.* Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys. II Long-wave-length limit of the structure factors for solid alloys. // Phys. Rev., B, – 1971. – V. 4. – № 8. – P. 2325–2328.
514. *Белащенко Д.К.* Структура жидких и аморфных металлов. – М.: Металлургия. – 1985. – 194 с.

515. *Bhatia A.B., Ratti V.K.* Number-concentration structure factors and their long wavelength limit im multicomponent fluid mixtures. // Phys. Chem. Liq. – 1977. – V. 6. – № 3. – P. 201–213.
516. *Smoluchowski M.V.* 2. Molekular – kinetische Theorie der Opales-Zenz von Gasen im kritischen Zustande sowie einiger ver wandter Erscheinungen. // Annalen der Physik. – 1908. – Bd 25. – H. 1. – S. 205–226.
517. *Einstein A.* Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flussigleitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes. // Annalen der Physik. – 1910. – Bd 33. – H. 6. – S. 1275–1298.
518. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика, – 2-е изд. – М.: Наука. – 1977. – 552 с.
519. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Особенности зависимости структурных факторов от состава в расплавах бинарных систем с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями. // В кн.: VI Всесоюзное совещание по физ.-хим. анализу, Киев: 22 – 24 ноября 1983 г. Тезисы докладов. – М.: Наука. – 1983. – С. 87.
520. *Bhatia A.B., March N.H.* Liquidus curves for eutectic systems. // Phys. Let., A. – 1972. – V. 41. – № 5. – P. 397–399.
521. *Bhatia A.B., March N.H.* Eutectic type luquidus curves in compound forming systems. // Phys. Chem. Liq. – 1975. – V. 4. – P. 279–283.
522. *Bhatia A.B., Narch N.H.* Size effects, peaks in concentration fluctuations and liquidus curves of Na – Cs. // J. Phys. F.: Metal Phys. – 1975. – V. 5. – № 6. – P. 1100–1106.
523. *Bhatia A.B., March N.H.* Short range order and phase diagrams of binary alloys. // Phys. Let., A. – 1975. – V. 51. – № 4. P. 401–402.
524. *Bhatia A.B., March N.H.* Phase diagrams of ascending and minimum type terms of concentration fluctuations in binary liquid and solid silutions. // Phys. Chem. Liq. – 1976. – № 1. – P. 45–60.
525. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник / Под ред. В.С. Земского. – М.: Наука. – 1978. – 199 с.
526. *Глазов В.М.* О влиянии скорости охлаждения на кристаллизацию сплавов висмут – сурьма. // Изв. АН СССР. ОТН, Металлургия и топливо. – 1962. – № 6. – С. 66–70.
527. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. – М.: Наука. – 1979. – 340 с.
528. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical thermochemistry. – 5-ed. – Oxford – New-York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press. – 1979. – 450 p.
529. *Ansara I., Bernard C.* Cristical evaluation of the thermodymic properties of the cadmium – antimony system. // Calphad. – 1980. V. 4. – № 2. – P. 123–131.
530. *Gaune – Escard M., Bros J.P.* Calorimetric determination of equilibrium phase diagrams of inogranic systems. // Thermochim. Acta. – 1979. – V. 31. – № 3. – P. 323–339.
531. *Савицкий А.А., Мечковский Л.А., Вечер А.А.* Энтальпии образования расплавов висмут – сурьма – теллур из компонентов. // ЖФХ. – 1979. – Т. 59. – № 11. – С. 2921–2923.
532. *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. – Ч. 1 и 2 / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия. – 1970.
533. *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов. Справочное издание. / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия. – 1973. – 760 с.
534. *Bergman C., Laffitte M., Muggianu Y.* Etude thermodynamique du systeme gallium – antimoine a 1000K par couplage d'in spectrometre de masse et d'une cellule triple de Knudsen. // High Temperature // High Pressure. – 1974. – V. 6. – № 1. – P. 53–60.
535. *Elliott J.T., Chipman J.C.* Thermodynamic properties of binary liquid cadmium solutions. // Trans. Far. Soc. – 1951. – V. 47. – P. 138–148.

536. *Sharma R.A.* Thermodynamic properties of liquid Mg + Pb and Mg + Sn alloys by e.m.f. measurements.// J. Chem. Thermodyn. – 1970. – V. 2. – № 3. Ж Р. 373–389.
537. *Bhatia A.B., Hargrove W.H., Thornton D.E.* Concentration fluctuations and partial structure factors of compound – forming binary molten alloys. // Phys. Rev. B. 1974. – V. 9. – № 2. – P. 435–444.
538. *Бхатия А.Б.* Концентрационные флуктуации и структурные факторы в бинарных сплавах. // В кн.: Жидкие металлы. / Под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда / Пер. с англ. С.Н. Горина и Л.М. Павловой; под ред. В.М. Глазова. – М.: Металлургия. – 1980. – С. 27–48.
539. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка структурного фактора в расплавах бинарных систем на основе анализа данных по фазовым равновесиям. // Ж. физ. химии. – 1981. – Т. 55. – № 10. – С. 2485–2490.
540. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Термодинамические свойства и особенности структуры расплавов в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями. // В кн.: Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. Сборник научных трудов. – М.: РИО МИЭТ. – С. 11–25.
541. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука. – 1980. – 296 с.
542. *Павлова Л.М., Глазов В.М., Поярков К.Б.* Оценка структурного фактора в двойных жидких растворах при кривизне ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения сложного состава. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1173–1177.
543. *Павлова Л.М., Поярков К.Б.* Характеристики структуры металлических расплавов в системах Mg – B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb). // В кн.: Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2. – Свердловск: Изд. ИМЕТ УНЦ, АН СССР. – 1983. – С. 56–58.
544. *Павлова Л.М., Поярков К.Б.* Обоснование схемы диссоциации соединений Mg_2B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb) на основе модели идеального ассоциированного раствора и экспериментальных данных по кривизне ликвидуса. // В кн.: Вторая Всесоюзная конференция по термодинамике и полупроводниковому материаловедению. Тезисы докладов. – М.: ЦНИИ "Электроника". – 1983. – С. 60–61.
545. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Ким С.Г.* и др. Физико-химический анализ двойных жидких систем A^{III} – Sb (A^{III} – Ga, In) на основе исследований скорости распространения ультразвука. // Ж. неорг. химии. – 1984. – Т. 29. – Вып. 9. – С. 2354–2359.
546. *Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L.* Thermodynamic properties of liquid magnesium – silicon alloys. Discussion of the Mg – group IV B System. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – № 6. – P. 775–781.
547. *Rao J.K., Belton G.R.* Thermodynamic properties of Mg – Ge alloys. // Met. Trans. – 1971. – V. 2. – № 8. – P. 2215–2219.
548. *Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L.* Thermodynamic properties of liquid magnesium – germanium alloy. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 8. – P. 1094–1098.
549. *Еременко В.Н., Лукашенко Г.М.* Термодинамические параметры расплавов системы магний – олово. // Укр. хим. ж. – 1963. – Т. 29. – № 9. – С. 896–900.
550. *Лантратов М.Ф.* Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов в системе магний – свинец. // Ж. неорг. химии. – 1959. – Т. 4. № 6. – С. 1415–1419.
551. *Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L.* Thermodynamic properties of liquid magnesium lead alloys. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – № 4. – P. 570–572.
552. Selected values of the thermodynamic properties of metals and alloys. / R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley – N.–Y: J. Willey and Sons. – 1963. – P. 161–166.

553. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Оценка структурных факторов в расплавах двойных систем A^{IV} – халькоген на основе данных по фазовым равновесиям. // В кн.: Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Тезисы докладов II Всесоюзного Совещания. Караганда. – 1982. – С. 67.
554. *Зломанов В.П.* Направленный синтез соединений группы $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе: Автореф. дис. ...докт. хим. наук. – М.: МГУ. – 1981. – 45 с.
555. *Nakamura Y., Himuro S., Simoji M.* Tehrmodynamic ctudy on compound – forming molten alloys: the tin – tellurium systems. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. – 1980. – Bd 84. – H. 3. – S. 240–244.
556. *Predel B., Piehl Y., Pool M.J.* Bertrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften fküssiger binarer Legierungen des Tellurs mit Zinn, Blei und Wismut. // Z. Metallkunde. – 1975. – Bd 66. – H. 6. – S. 347–352.
557. *Brebrick R.F., Strauss A.J.* Partial Pressure in equilibrium With Group IV tellurides. I. Optical absorption method and resulte for PbTe. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40. – № 11. – P. 3230–3241.
558. *Bhatia A.B., Hargrove W.H.* Thermodynamic properties of compound – forming molten alloys. // Let. Nuovo Cimento. – 1973. – V. 8. – № 18. – P. 1015–1030.
559. *Faber T.E.* Introduction to the theory of liquid metals. – London and New York: Cambridge Univ. Press. – 1972. – 587 p.
560. *Томпсон Дж.* Электроны в жидком аммиаке. – М.: Мир. – 1979. – 324 с.
561. *Дутчак Я.И.* Рентгенография жидких металлов. – Львов: Вища школа. – 1977. – 173 с.
562. *Crozier E.D., Mc Alister S.T., Turner R.* Partial structure factors in the long wavelength limit for binary liquid mixtures of argon – krypton and krypton – xenon. // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 61. – № 1. – P. 126–128.
563. *Bhatia A.B., Hargrove W.H., March N.H.* Concentration fluctiations in conformal solution and partial structure factors in alloys. // J. Phys. C.: Solid state Phys. – 1973. – V. 6 – № 4. – P. 621–636.
564. *Белащенко Д.К., Ершова С.А., Конопелько Ф.Л.* и др. Явления переноса в расплавах кадмий – сурьма, олово – сурьма, индий – сурьма. // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Т. 32. – № 4. – С. 791–798.
565. *Bhatia A.B., Ratti V.K.* Partial structure and neutron scattering in compound – forming molten alloys. // J. Phys., F. – 1976. – V. 6. – № 6. – P. 927–941.
566. *Bhatia A.B., Ratti V.K.* Structure factors of compound forming liquid mixtures. // Phys. Letters, A. – 1975. – V. 51. – № 7. – P. 386–388.
567. *Bhatia A.B.* On the zero wavenumber structure factors of binary associating mixtures. // Phys. Chem. Liquids. – 1984. – V. 13. – № 4. – P. 241–254.
568. *Ashcroft N.W., Langreth D.C.* Structure of binary liquid mixtures. I. // Phys. Rev. – 1967. – V. 156. – № 3. – P. 685–692.
569. *Ashcroft N.W., Langreth D.C.* Structure of binary liquid mixtures. II. Resistivity of alloys and ion – ion interaction. // Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – № 3. – P. 500–510.
570. *Enderby J.E., North D.M.* Percus – Yevick structure factors for liquid alloys. // Phys. Chem. Liquids. – 1968. – V. 1. – № 1. – P. 1–11.
571. *Ornstein L.S., Zernike F.* Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. // Proceed. Royal Acad., Amsterdam., – 1914. – V. 17. – P. 793–806.
572. *Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Физика жидких металлов. – Киев: Вища школа. – 1979. – 247 с.
573. *Lebowitz J.I.* Exact solution of generalized Percus – Yevick equation for a mixtures of hard spheres. // Phys. Rev. A. – 1964. – V. 133. № 4. – P. 895–899.
574. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Шишкин А.В.* Оценка флуктуационных структурных факторов при произвольном значении волнового вектора в двухкомпонентных растворах с любым числом молекулярных форм на основе модели жестких сфер. // ЖФХ. – 1986. – Т. 60. – Вып. 7. – С. 1611–1617.

575. *Hoshino K.* Structure of multi – component hard – sphere mixtures; application to the liquid Li – Pb alloy. // Journ. of Non – Crystalline solids. 1984. V. 61/62. – № 1. – P. 529–534.
576. *Islam Md.M.* A program for calcukating the structure factors of liquid metals and binary liquid alloys. // Comput. Phys. Commun. – 1981. – V. 23. № 1. – P. 43–50.
577. *Бэкон Дж.* Дифракция нейтронов. / Пер. с англ. Э.Л. Бурштейна. – М.: Ил. – 1957. – 256 с.
578. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Шишкин А.В.* Расчет функции радиального распределения в бинарных растворах с химическими превращениями на основе модели жестких сфер. // Ж. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – Вып. 7. – С. 1645–1652.
579. *Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Термодинамика металлов. – Киев: Вища школа. – 1982. – 248 с.
580. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия. – 1973. – 486 с.
581. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах / *В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолик, Б.Р. Гельчинский, В.П. Бескачко, О.А. Есин* – М.: Наука. – 1979. – 196 с.
582. *Steiner A., Miller E., Komarek K.L.* Magnesium-Tin Phase Diagram and thermodynamic properties of liquid magnesium-tin alloys. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1964. – V. 230. – № 5. – P. 1361–1367.
583. *Pelton A.D., Kohler H., Dubrenil A.* Some useful thermodynamic relations involving binary phase diagrams. // In: Chem. Metall – Tribute Carl Wagner. Proc. Symp.; ed. by Gokcen N.A. Warrendale: Metall Soc. AIME. – 1981. – P. 273–282.
584. *Ansara I., Gambino M., Bros J.P.* Etude thermodynamique du systeme ternaire gallium – indium – antimoine. // J. Crystal Growth. – 1976. – V. 32. – № 1. – P. 101–110.
585. *Баталин Г.И., Кудин Г.И., Судавцева В.С.* Прогнозирование термодинамических свойств двухкомпонентных растворов с помощью диаграмм состояния. // В кн.: Термодинамика металлических систем. Материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических сплавов (Расплавы). – Алма-Ата: Изд-во Наука Каз. ССР. – 1979. – Ч. 1. – С. 10–12.
586. *Судавцева В.С., Баталин Г.И.* Расчет активностей компонентов жидких сплавов Me – Si из диаграмм состояния. // Укр. хим. журнал. – 1977. – № 3. – С. 235–239.
587. *Воронин Г.Ф.* Расчет термодинамических свойств сплавов по диаграммам состояния. // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 196. – № 1. – С. 133–135.
588. *Proks I.* Calculation of thetmodynamic excess functionsin binary systems on the basis of isobaric phase equilibria and calorimetric measurements of changes in enthalpy. // Chem. zvesti. – 1978. – V. 32. – № 4. – P. 433–440.
589. *Malinovský M.* New relations between thermodynamic parameters and the slopes of liquidus curves at the eutectic point. // Chem. zvesti. – 1971. – V. 25. – № 2. – P. 92–96.
590. *Holba P.* Enthalpy and phase relations at melting in heterogeneous systems. // Silikaty. – 1979. – V. 23. – P. 289–305.
591. *Kleppa O.J., Wiel J.A.* The solubility if copper in liquid lead below 950°. // Journ. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – M. 10. – P. 4848–4850.
592. *Аптекарь И.Л., Каменецкая Д.С.* Некоторые вопросы анализа и расчета диаграмм состояния. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. – Киев: ИПМ. – 1979. – С. 13–35.
593. *Калиткин Н.Н.* Численные методы. – М. Наука. – 1978. – 24 с.
594. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. / А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола. – М.: Наука. – 1983. – 198 с.
595. *Жуковский Е.Л.* Стастистическая регуляризация решений обратных некорректно поставленных задач обработки и интерпретации результатов эксперимента. // В кн.: Методы математического моделирования, автоматизация обработки наблюдений и их применения: Сборник; под ред. А.Н. Тихонова и А.А. Самарского. – М.: Изд-во МГУ. – 1986. – С. 47–72.

596. *Налимов В.В., Голиков Т.И.* Логические основания планирования эксперимента. – 2-е изд. – М.: Металлургия. – 1981. – 152 с.
597. *Воронин Г.Ф.* Оптимизация данных о термодинамических свойствах полупроводниковых веществ. // Электрон. техн.. – Сер. 6. – Материалы. – 1984. – Вып. 9 (194). – С. 23–26.
598. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. I. Аналитическое решение. // ЖФХ. – 1981. – Т. 55. – № 3. – С. 607–611.
599. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. II. Сплавы индия с сурьмой. // ЖФХ. – 1981. – Т. 55. – № 5. – С. 1136–1140.
600. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. III. Сплавы сурьмы с теллуром. // ЖФХ. – 1981. – Т. 55. – № 7. – С. 1685–1690.
601. *Воронин Г.Ф.* Расчет термодинамических свойств сплавов с использованием диаграмм состояний. // В кн.: Термодинамические свойства интерметаллических фаз. – Киев: Ротапринт ИПМ АН СССР. – 1982. – С. 134–145.
602. *Мержанов И.А.* Расчет самосогласованных термодинамических данных для бинарных систем. I. Основы метода. // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – № 4. – С. 870–873.
603. *Мержанов И.А., Гейдерих В.А., Горячева В.И.* Расчет самосогласованных термодинамических данных для бинарных систем. II. Система галлий – сурьма. // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – № 4. – С. 874–876.
604. *Мержанов И.А., Гейдерих В.А., Горячева В.И.* Расчет самосогласованных термодинамических данных для бинарных систем. III. Система индий – сурьма. // ЖФХ. – 1985. – Т. 59. – № 4. – С. 878–881.
605. *Tmar M., Gabriel A., Chatillon C., Ansara I.* Critical analysis and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the III – V compounds. I. The In – P und Ga – P systems. // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 68. – P. 557.
606. *Tmar M., Gabriel A., Chatillon C., Ansara I.* Critical analysis and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the III – V compounds. II. The Ga – As und In – As systems. // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 69. – P. 421–441.
607. *Корнилов А.И.* Метод наименьших квадратов и метод наименьших модулей. // В кн.: Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. – 1982. – С. 164–167.
608. *Guilpin C.* Sur le lissage rationnel des diagtammes de phase binaires par la methode des regularisants. // Thermochim Acta, – 1984. – V. 79. – P. 35–46.
609. *Поляк Б.Т.* Введение в оптимизацию. – М.: Наука. – 1983. – 384 с.
610. *Скоков В.А.* Алгоритм метода штрафных оценок для минимизации функций многих переменных при наличии ограничений (алгол.). // В кн.: Программы и алгоритмы. – Вып. 55. – М.: ЦЭМИ. – 1973. – 48 с.
611. *Скоков В.А.* Некоторый вычислительный опыт решения задач нелинейного программирования. // В кн.: Математические методы решения экономических задач. – М.: Наука. – 1977. – С. 51–69.
612. *Скоков В.А.* Алгоритм решения задачи минимизации дифференцируемой функции многих переменных при наличии двусторонних ограничений. // В кн.: Программы и алгоритмы. – Вып. 75. – М.: ЦЭМИ АН СССР. – 1977. – С. 1–50.
613. *Нестеров Ю.Е., Скоков В.А.* Методы первого порядка нелинейной безусловной оптимизации. // В кн.: Численные методы математического программирования. – М.: ЦЭМИ АН СССР. – 1980.
614. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. / Пер. с анл. И.К. Быковского, Б.Т. Вавилова; под ред. В.Л. Быховского. – М.: Мир. – 1975. – 534 с.
615. *Скоков В.А., Нестеров Ю.Е., Пурмаль Е.И.* Пакет анализа оптимизационных экономических моделей. ППП "ПАОЭМ ЕС ЭВМ". Нелинейное программирование. – М.: ЦЭМИ АН СССР. – 1981. – 119 с.

616. *Maglione M.H., Potier A.* Thermodynamique dans le systéme Ga – Sb (I). // J. chim. phys. et phys. – chim. biol.. – 1968. – V. 65. – № 9. – P. 1595–1598.
617. *Hall R.N.* Solubility of III – V compound semiconductors in column III liquids. // J. Electrochem. Soc.. – 1963. – V. 110. – № 5. – P. 385–388.
618. *Schürmann E., Fischer A.* Schmelzgleichgewichte im Dreistoff-system Aluminium Magnesium – silicium, Teil 2, Zweistoff – System Magnesium – Silicium Giess. // Forschung. – 1977. – Bd. 29. – H. 3. – S. 111–113.
619. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 томах. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др., 3-е изд. перераб. и расширен. – Т. III, кн. 2. – М.: Наука. – 1981. – 400 с.
620. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer – Verlag. – 1973. – 921 p.
621. Термодинамические константы веществ: Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1968. – Вып. III. – С. 145.
622. *Predel B., Schallner U.* Thermodynamische Untersuchung der Systeme Aluminium – Antimon und Aliminium – Gold.// Mater. Sci. Eng.. – 1969/70. – V. 5. – P. 210–219.
623. *Gambino M., Bros J.-P.* Thermodynamic properties of gallium + antimony. // J. Chem. Thermodyn. – 1975. – V. 7. – P. 443–451.
624. *Sommer F., Lee J.-J., Predel B.* Temperatur abhängigkeit der Mischugsenthalpien flüssiger Magnesium – Blei und Magnesium – Zinn – Legierungen. // Z. Metallkunde. – 1980. – Bd. 71. – №12, – S. 818–821.
625. *Predel B., Stein D.W.* Beitrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften des Systems Gallium – Antimon. // J. Less – Common Met.. – 1971. – V. 24. – № 4. – P. 391.
626. *Wittig F.E., Gehring E.* Die Mischungswarmen des Antimons mit B – Metallen. II. Die Systeme mit Indium und Thallium. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. – 1967. – Bd. 71. – № 1. – S. 29.
627. *Hoshino H., Nakamura Y., Shimoji M., Niwa K.* Thermodynamic properties of indium – antimony and indium – bismuth liquid alloys. // Ber. Bunsenges phyd. Chem. – 1965. – Bd. 69. – №2. – S. 114–118.
628. *Itagaki K., Yazawa A.* Measurements of thermodynamic quantities for Sn – Zn and In – Sb alloys by quantitative thermal analyses – Nippon Kinzoku Galluishi. – 1975. – V. 39. – № 8. – P. 880–887.
629. *Срывалин И.Т., Есин О.А., Липенских Б.М.* Термодинамические свойства растворов магния в никеле, свинце и кремнии. // ЖФХ. – 1964. – Т. 38. – № 5. – С. 1166–1172.
630. *Павлова Л.М., Поярков К.Б.* Термодинамические свойства расплавов, Mg – B^{IV} (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb). // Электронная техника. – Сер. 6. Материалы. – 1984. – Вып. 10 (195).
631. *Rao Y.K., Belton G.R.* Thermodynamic properties of magnesium – silicon systems. // In: Metall – Tribute Carl Wagner. Proc. Symp. Ed by Gokcen N.A. Warrendale: Metall Soc. AIME. – 1981. – P. 75–96.
632. *Eckert Ch., Irwin R.B., Smith J.S.* Thermodynamic activity of magnesium in several highly solvating liquid alloys. // Metall. Trans.. – B. – 1983. – V. 14. – № 3. – P. 451–458.
633. *Brebrick R.F.* Quantitative fits to the liquidus line and high thermodynamic data for In – Sb, Ga – Sb, In – As und Ga – As. // Met. Trans. AMS. – 1977. – V. 8. – № 3. – P. 403–414.
634. *Brebrick R.F.* The liquidus line and Gibbs free energy of formation of a crystalline compound $A_{III}B_{II}$ (c) II. Analysis of the liquidus lines of InSb, InAs, GaSb and GaAs. // Met. Trans. – 1971. – V. 2. – № 12. – P. 3377–3383.
635. *Brebrick R.F.* Quantitative fits to phase lines and high temperature thermodynamic data for systems for mine semicoductor compounds. – National Bureau of Standards SP – 496. – 1977. – P. 1220–1236.
636. *Rao M.V., Huskes R., Tiller W.A.* Determination of solute interaction parameters by analysis of phase equilibria using a linear programming technique. // Acta met. – 1973. – V. 21. – № 6. – P. 733–740.

637. *Tarby S.K., Van Tyne C.G., Boyle M.L.* Further investigation of the determination of solute interaction parameters by analysis of phase equilibria using a linear programming technique. // Met. Trans. – B. – 1977. – V. 8. – № 6. – P. 347–349.
638. *Guilpin C., Garbarz J.* La methode des regularisants appliquee an calcul des diagrammes de phase binaires: applications et genetalisation dans le cas de contraintes. // Thermochimica Acta. – 1985. – V. 89. – P. 351–361.
639. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Плотников В.А.* Решение вычислительных проблем при оценке параметров моделей растворов на основе данных по фазовым равновесиям. // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 291. – № 4. – С. 884–888.
640. *Марчук Г.И., Шайдуров В.В.* Повышение точности решений разностных схем. – М.: Наука. – 1979. – 329 с.
641. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок. / Пер. с англ. Л.Г. Деденко. – М.: Мир. – 1985. – 272 с.
642. *Горбов С.И.* Термодинамика полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$. Итоги науки и техники. Сер. Химическая термодинамика и равновесия / Под ред. Я.И. Герасимова. – Т. 3. – М.: ВИНИТИ АН СССР. – 1975. – 161 с.
643. *Погодин С.А., Дубинский С.А.* О диаграмм состояния системы индий – сурьма. // Изв. сект. физ.-хим. анал. ИОНХ АН СССР. – 1949. – Т. 17. – С. 204–208.
644. *Новоселова А.В., Глазов В.М.* Роль химической термодинамики в развитии технологических процессов микроэлектроники. // В кн.: Третья Всесоюзная конференция. Термодинамика и материаловедение полупроводников (тезисы докладов). – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – Т. 1. – С. 17–19.
645. *Голубенко А.Н., Коковин Г.А., Федорова Т.В.* и др. Термодинамика системы германий – хлор – водород. // Изв. СО АН СССР. – 1971. – № 7. – С. 22–27.
646. *Gentner J.L., Bernard C.J., Cadoret R.* Experimental and theoretical study of low pressure gallium arsenide VPE in the chloride system. // J. Cryst. Growth. – 1982. – V. 56. – № 2. – Зр 332–343.
647. *Nagai H.* Thermodynamic analysis of gallium indium arsenide phosphide – $(Ga_xIn_{1-x}As_y)P_{1-y}$ CVD: gallium – indium – arsenic – phosphorus – hydrogen – chlorine – system. // J. Cryst. Growth. – 1980. – V. 48. – № 3. – P. 359–362.
648. *Tromson-Carli A., Gibart P., Bernard C.* Evaluat ion of triisobutylaluminium for epitaxial growth of aluminium antimonide compared to trimethylaluminum. // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 55. – № 1. – P. 125–128.
649. *Klima P., Šilhavý J., Řerábek V.* et. al. A study of equilibrium reactions in the Ga – PCl_3 – H_2 and Ga – $AsCl_3$ – H_2 epitaxial systems. // J. Cryst. Growth. – 1976. – V. 32. – P. 279–286.
650. *Hillel R., Bec C., Bouix J.* et. al. Thermodynamics and kinetics of iodine chemical vapor transport of germanium arsenide (GeAs). // J. Electrochem. Soc.. – 1982. – V. 129. – № 6. – P. 1343–1347.
651. *Bernard C.* Thermodynamic optimization in CVD processes involving candidate materials for photovoltaic solar energy conversion and for space applications. // High Temp. – High Pressures. – 1982. – V. 14. – № 4. – P. 377–381.
652. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 247 с.
653. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / *Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев* – М.: Наука. – 1982. – 264 с.
654. *Gordon S., McBride B.J.* NASA Spec Publ. – № 273. – 1971. – 245 p.
655. *Eriksson G.* Thermodynamic studies of high temperature equilibria. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems. // Chimica Scripta. – 1975. – V. 8. – P. 100–103.
656. *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. – М.: Наука. – 1970. – 607 с.
657. *Boll R.H.* Calculation of complex Equilibrium with an anknown Number of Phases. // Joutn. Chem. Phys. – 1960. – V. 34. – № 4. – P. 1108.
658. *Proseler M., Wagner W.* Zur Berechnung von komplexen Gleichgewichten in hete-

rogenen Vielkomponentensystemen. // Z. phys. Chemie. 1982. – Bd 263. H. 3. S. 561–569.
659. *Holub R.* Výpočet chemické rovnovahy v reálných plynnych soustavách. // Chem. Listy. – 1970. – Sv. 64. – P. 639–664.
660. *Пшеничный Б.Н.* Методы линеаризации. – М.: Наука. – 1983. – 136 с.
661. *Folkman J., Shapiro N.* Appoximating one convex function by another. // SIAM Journ. Appl. Math. – 1968. – V. 16. № 5. – P. 993–997.
662. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Баранов С.Г.* Термодинамический анализ процесса газофазной эпитаксии твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ с применением ЭВМ // В кн.: Третья Всесоюзная конференция. Термодинамика и материаловедение полупроводников (тезисы докладов). – М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника". – 1986. – Т.П. – С. 311–312.
663. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Баранов С.Г.* Компьютерное моделирование химических и фазовых равновесий применительно к процессу осаждения твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ из газовой фазы. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1987. – Т. 23.
664. *Nagai H.* Thermodynamic analysis of vapor growth of $Ga_xIn_{1-x}As$. // Journ. Appl. Phys.. – 1971. – V. 10. – № 8. – P. 1377–1381.
665. *Brinkley S.R.* Calculation of the equilibrium compositions of systems of many constituents. // Journ. Chem. Phys.. – 1947. – V. 15. – P. 107–110.
666. *Panish M.B., Ilegems M.* Phase eqilibria in ternary III – V systems. // In: Progress in Solid State Chem.; ed H. Reiss, J.O. McCaldin – N.-Y.: Pergamon Press.. – 1972. – V. 7. – P. 39–83.
667. *Linnebach R., Benz K.W.* Bridgman growth of Al – Sb. // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 53. – P. 579–585.
668. *De Winter J.C., Pollack M.A.* Liquidus measurements of gallium – antimony and indium-arsenic in the 375 – 650 range. // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – № 10. – P. 3593–3595.

Научное издание

Василий Михайлович Глазов
Лидия Михайловна Павлова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Редактор *М.С. Архангельская*
Редактор издательства *В.П. Молокова*
Художественный редактор *А.А. Якубенко*
Технический редактор *О.Б. Маркова*
Корректоры *И.Д. Король, Л.М. Зинченко*
Переплет художника *В.В. Воронина*

ИБ № 3160

Подписано в печать 25.01.88 Т – 06209
Формат бумаги 60 × 88 1/16 Бумага офсетная № 2
Печать офсетная Усл.печ.л. 34,3 Усл.кр.-отт. 34,3 Уч.-изд.л. 40,27
Тираж 2270 экз. Зак. 95. Цена 4 р. 80 к. Изд. № 1435

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ операторами *С. Н. Ставничук, О. Н. Прохоровой*

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
101898, г. Москва, Центр, Хохловский пер., 7