ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей

По работе: Воронин Г.Ф. В сб. Современные проблемы физической химии. Под ред. Я.И.Герасимова Т.9, 1976, с.29-48

07.03.2018

Парциальные мольные свойства

Парциальные мольные свойства (ПМС) – частные производные интегральных (экстенсивных) термодинамических функций (*Z)* по количеству *i*-го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов:

Гомогенная система

$$\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i\neq j}}$$

Взаимосвязь между интегральными св-вами и ПМС:

$$Z = \sum_i \overline{Z}_i n_i$$

Для бинарной фазы $A_{1-x}B_x$

$$\overline{Z}_A = Z_m - x\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T}$$

$$\overline{Z}_B = Z_m + (1-x)\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T}$$

ПМС гетерогенной системы

Парциальная мольная функция гетерогенной системы – приращение соответствующей интегральной функции при добавлении 1 моля i-го компонента к бесконечно большому количеству раствора.

Для двухфазной бинарной гетерогенной смеси

$A_{1\text{-}x'}B_{x'} + A_{1\text{-}x''}B_{x''}$:

$$\frac{x'}{x''-x'}\mathrm{A}_{1-x''}\mathrm{B}_{x''} + \mathrm{A} = \frac{x''}{x''-x'}\mathrm{A}_{1-x'}\mathrm{B}_{x'} \qquad \frac{1-x''}{x''-x'}\mathrm{A}_{1-x'}\mathrm{B}_{x'} + \mathrm{B} = \frac{1-x'}{x''-x'}\mathrm{A}_{1-x''}\mathrm{B}_{x''}$$

$$x' \le x \le x''$$

ПМС компонента гетерогенной системы – изменение интегральной величины $Z(x)$ в процессе равновесного превращения фаз с участием 1 моля данного компонента

$$\overset{=}{Z}_{\mathrm{A}} = \frac{x''}{x''-x'}Z(x') - \frac{x'}{x''-x'}Z(x'') \qquad \overset{=}{Z}_{\mathrm{B}} = \frac{1-x'}{x''-x'}Z(x'') - \frac{1-x''}{x''-x'}Z(x')$$

ПМС гетерогенной системы

$$\bar{\bar{Z}}_A = \frac{x''}{x''-x'} Z(x') - \frac{x'}{x''-x'} Z(x'') \qquad \bar{\bar{Z}}_B = \frac{1-x'}{x''-x'} Z(x'') - \frac{1-x''}{x''-x'} Z(x')$$

$$Z(x') = (1-x')\bar{Z}_A(x') + x'\bar{Z}_B(x') \qquad Z(x'') = (1-x'')\bar{Z}_A(x'') + x''\bar{Z}_B(x'')$$

$$\bar{\bar{Z}}_A = \frac{x'x''}{x''-x'}\left[\bar{Z}_B(x') - \bar{Z}_B(x'') + \frac{1-x'}{x'}\bar{Z}_A(x') - \frac{1-x''}{x''}\bar{Z}_A(x'')\right]$$

$$\bar{\bar{Z}}_B = \frac{(1-x')(1-x'')}{x''-x'}\left[\bar{Z}_A(x'') - \bar{Z}_A(x') + \frac{x''}{1-x''}\bar{Z}_B(x'') - \frac{x'}{1-x'}\bar{Z}_B(x')\right]$$

$$Z(x') = (1-x')\bar{\bar{Z}}_A + x'\bar{\bar{Z}}_B \qquad Z(x'') = (1-x'')\bar{\bar{Z}}_A + x''\bar{\bar{Z}}_B$$

$$Z(x) = (1-x)\bar{\bar{Z}}_A + x\bar{\bar{Z}}_B$$

ПМС гетерогенной системы

$$\overline{\overline{Z}}_{\mathrm{A}}=\frac{x'x''}{x''-x'}\left[\overline{Z}_B(x')-\overline{Z}_B(x'')+\frac{1-x'}{x'}\overline{Z}_A(x')-\frac{1-x''}{x''}\overline{Z}_A(x'')\right]$$

$$\overline{\overline{Z}}_{\mathrm{B}}=\frac{(1-x')(1-x'')}{x''-x'}\left[\overline{Z}_{\mathrm{A}}(x'')-\overline{Z}_{\mathrm{A}}(x')+\frac{x''}{1-x''}\overline{Z}_{\mathrm{B}}(x'')-\frac{x'}{1-x'}\overline{Z}_{\mathrm{B}}(x')\right]$$

$$Z(x')=(1-x')\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{A}}+x'\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{B}} \qquad Z(x'')=(1-x'')\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{A}}+x''\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{B}} \qquad Z(x)=(1-x)\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{A}}+x\overline{\overline{\overline{Z}}}_{\mathrm{B}}$$

$$\overline{\overline{Z}}_{\mathrm{A}}=Z(x')-x'\frac{\partial Z}{\partial x} \qquad \overline{\overline{Z}}_{\mathrm{B}}=Z(x'')+(1-x'')\frac{\partial Z}{\partial x}$$

Для бинарной фазы $A_{1-x}B_x$

$$\overline{Z}_{\mathrm{A}}=Z_m-x\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad \overline{Z}_{\mathrm{B}}=Z_m+(1-x)\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T}$$

Следствия

1) ПМС гетерогенной смеси не зависят от состава, а определяются только свойствами сосуществующих фаз

$$\overset{=}{Z}_{\mathrm{A}} = \frac{x'x''}{x''-x'}\left[\bar{Z}_B(x') - \bar{Z}_B(x'') + \frac{1-x'}{x'}\bar{Z}_A(x') - \frac{1-x''}{x''}\bar{Z}_A(x'')\right]$$

$$\overset{=}{Z}_{\mathrm{B}} = \frac{(1-x')(1-x'')}{x''-x'}\left[\bar{Z}_{\mathrm{A}}(x'') - \bar{Z}_{\mathrm{A}}(x') + \frac{x''}{1-x''}\bar{Z}_{\mathrm{B}}(x'') - \frac{x'}{1-x'}\bar{Z}_{\mathrm{B}}(x')\right]$$

2) ПМС гетерогенной смеси можно использовать вместо ПМС гомогенной смеси при вычислении интегральных свойств. Удобно при изучении фаз с узкой областью гомогенности, которые не удается получить в индивидуальном виде, поэтому изучаются соседние гетерогенные области.

$$Z(x') = (1-x')\overset{=}{\bar{Z}}_{\mathrm{A}} + x'\overset{=}{\bar{Z}}_{\mathrm{B}} \qquad Z(x'') = (1-x'')\overset{=}{\bar{Z}}_{\mathrm{A}} + x''\overset{=}{\bar{Z}}_{\mathrm{B}}$$

Следствия

3) При Z = G: ПМС гетерогенной системы совпадает с ПМС гомогенной системы:

$$\overline{G}_{\text{A}}(x') = \overline{G}_{\text{A}}(x'') \qquad \overline{G}_{\text{B}}(x') = \overline{G}_{\text{B}}(x'')$$

$$\overline{\overline{G}}_{\text{A}} = \overline{G}_{\text{A}}(x') = \overline{G}_{\text{A}}(x'') \qquad \overline{\overline{G}}_{\text{B}} = \overline{G}_{\text{B}}(x') = \overline{G}_{\text{B}}(x'')$$

4) Остальные ТФ испытывают скачки на границе :

$$\frac{\overline{\overline{Z}}_{\text{A}} - \overline{Z}_{\text{A}}(x')}{\overline{\overline{Z}}_{\text{B}} - \overline{Z}_{\text{B}}(x')} = -\frac{x'}{1-x'}, \qquad \frac{\overline{\overline{Z}}_{\text{A}} - \overline{Z}_{\text{A}}(x'')}{\overline{\overline{Z}}_{\text{B}} - \overline{Z}_{\text{B}}(x'')} = -\frac{x''}{1-x''}$$

Связь ПМС с T – x – диаграммами

$$\bar{\bar{G}}_\text{A} = \bar{G}_\text{A}(x') = \bar{G}_\text{A}(x'') \qquad \bar{\bar{G}}_\text{B} = \bar{G}_\text{B}(x') = \bar{G}_\text{B}(x'')$$

$$\frac{d}{dT}\bar{\bar{G}}_A = \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT} \qquad \frac{d}{dT}\bar{\bar{G}}_B = \left(\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT}$$

+ ур. Гиббса – Дюгема

$$\bar{\bar{S}}_A = \bar{S}_A(x') - \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT} \qquad \bar{\bar{S}}_B = \bar{S}_B(x') + \frac{1-x'}{x'}\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT}$$

$$\bar{\bar{H}}_A = \bar{H}_A(x') - T\boxed{\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT}} \qquad \bar{\bar{H}}_B = \bar{H}_B(x') - T\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \frac{dx'}{dT}$$

Для точечной фазы: $\dfrac{dx'}{dT} \longrightarrow 0$ $\qquad \boxed{\dfrac{d^2x'}{dT^2} / \dfrac{dx'}{dT}}$

При уменьшении интервала однородности: $\left(\dfrac{\partial \bar{G}_A}{\partial x}\right)_T \to -\infty$

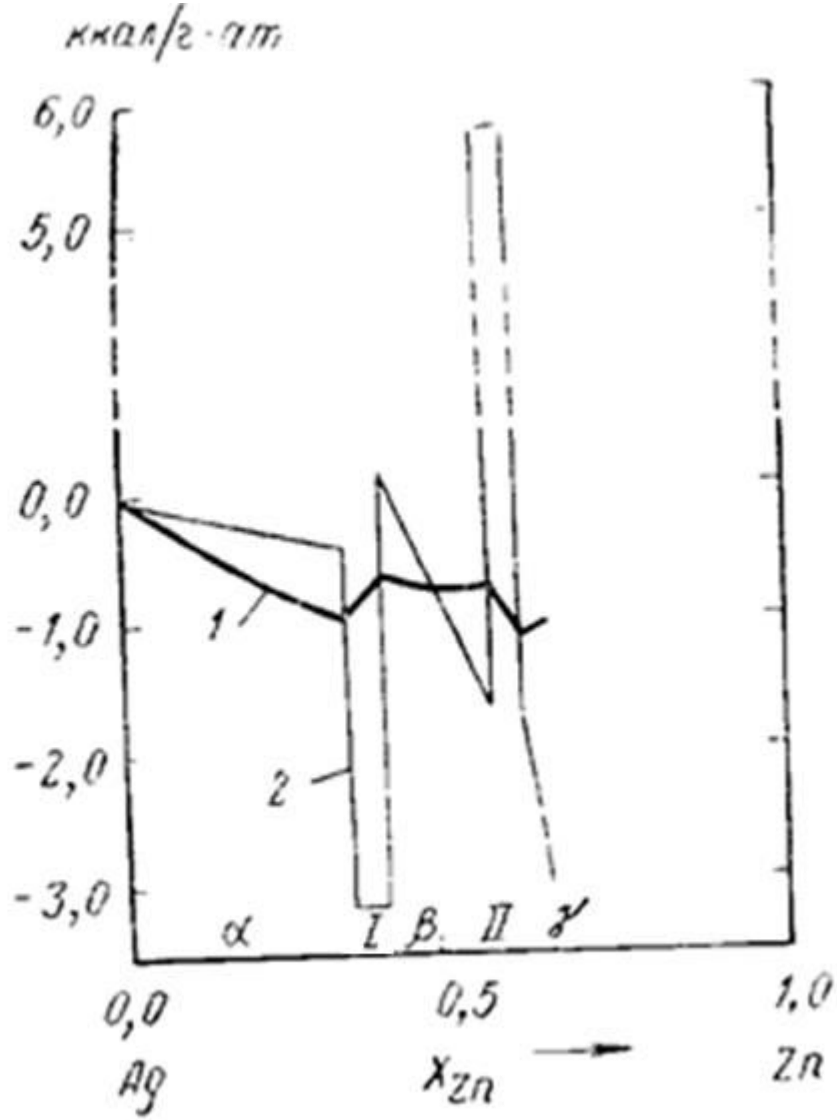
Пример: Ag + Zn при 873 K

Фазы: (‘) – жидкая, (‘’) – твердая

$$\Delta\overline{\overline{S}}_{A,s} = \Delta\overline{S}_{A,s}(x'') - \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x''} \frac{dx''}{dT}$$

$$\Delta\overline{\overline{S}}_{A,l} = \Delta\overline{S}_{A,l}(x') - \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x'} \frac{dx'}{dT}$$

$$\Delta\overline{\overline{S}}_{A,s} = \Delta\overline{S}_{A,l}(x') + \Delta S_{m,A} - \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x'} \frac{dx'}{dT}$$

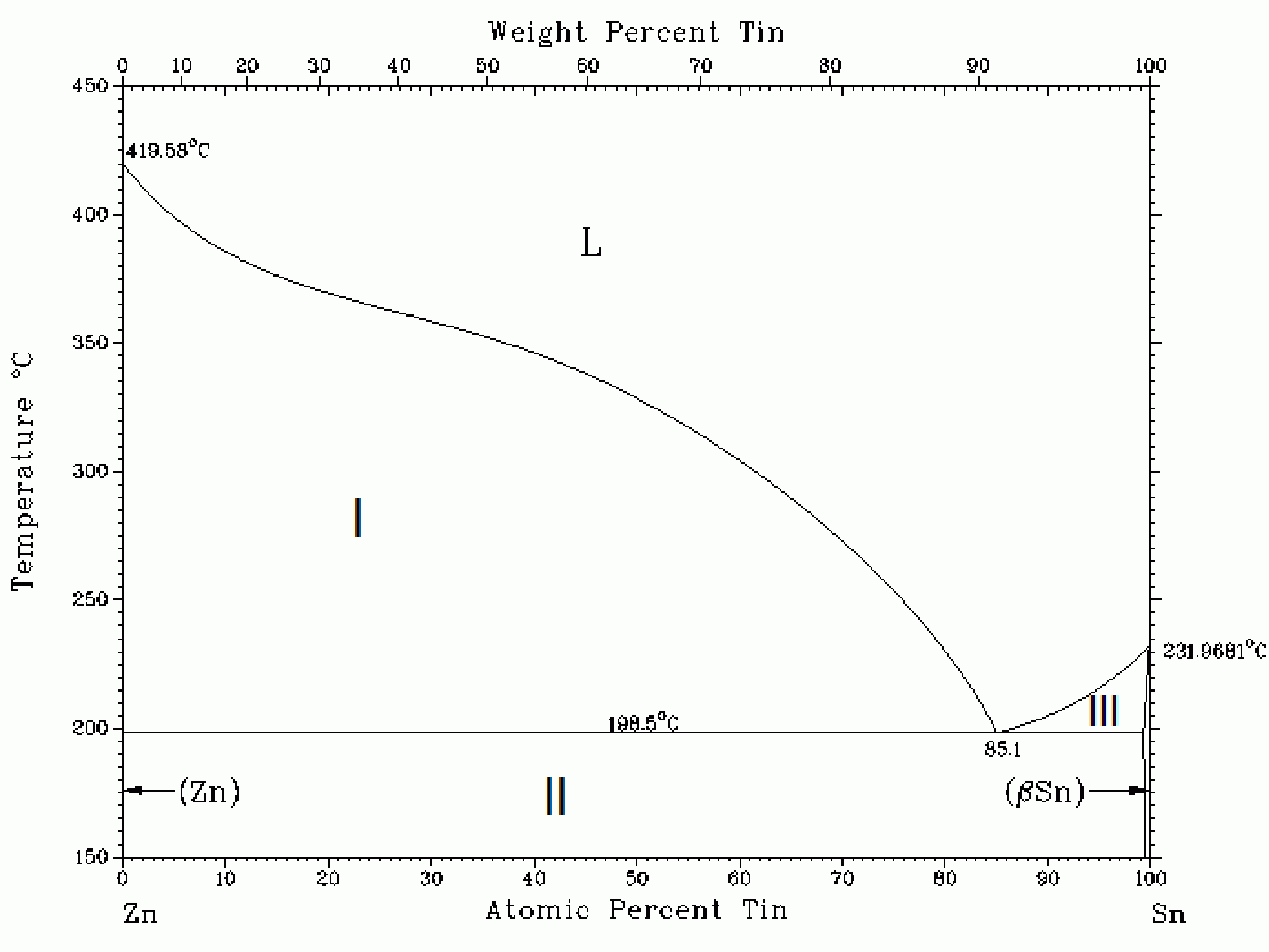


Интегральные и парциальные теплоты:

$1 - \Delta H_{f,873}$

$2 - \Delta\overline{H}_{Ag}, \Delta\overline{\overline{H}}_{Ag}$

Пример: Zn + Sn


Weight Percent Tin
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
450
400
350
300
250
200
150
Temperature °C
419.58°C
L
I
II
III
231.9681°C
198.5°C
85.1
(Zn)
(βSn)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Zn
Atomic Percent Tin
Sn

Пример: Zn + Sn

Область (II): Zn + β-Sn

$$\Delta\overline{\overline{S}}_{A,s}=0 \qquad \Delta\overline{\overline{H}}_{A,s}=0$$

$$\Delta\overline{S}_{A,s}(II)=\left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,\beta}\left(\frac{dx''}{dT}\right)_{\beta} \qquad \left(\frac{dx''}{dT}\right)_{\beta}\le 0$$

$$\Delta\overline{H}_{A,s}(II)=T\left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,\beta}\left(\frac{dx''}{dT}\right)_{\beta} \qquad \left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,\beta}\le 0$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta\overline{S}_{A,s}(II)\ge 0 \qquad \Delta\overline{H}_{A,s}(II)\ge 0$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta S_f(\beta)\ge 0 \qquad \Delta H_f(\beta)\ge 0$$

Если в сплаве область твердых растворов на основе одного из компонентов пренебрежимо мала, то энтальпия и энтропия твердого раствора на основе второго компонента положительны.

Оценка «скачка» ПМС

Для $A_{1-x}B_x$: модель Шоттки

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_B^h + RT\ln\frac{x(1-x_0)}{x_0-x}$$

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_A^h + RT\left(\frac{1-x_0}{x_0}\right)\ln\frac{(x-x_0)}{x(1-x_0)}$$

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_s^B + RT(1-x_0)\ln\frac{(x-x_0)}{(1-x_0)}$$

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_s^A + RT(1-x_0)\ln\frac{x_0^{(1-x_0)/x_0}}{x_0^{(1-x_0)}(x_0-x)}$$

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_i^B + RT\ln\frac{(x-x_0)}{z(1-x)(1-x_0)-(x-x_0)}$$

$$\Delta\overline{G}_B(x) = C_i^A + RT\frac{(1-x_0)}{(x_0)}\ln\frac{[zx(1-x_0)(x_0-x)]^{1+z}}{(1-x_0)}$$

Цит. по докторской диссертации Воронина Г.Ф. Термодинамическое исследование промежуточных фаз в сплавах, 1970

Оценка «скачка» ПМС

$$\left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x'} = -\eta' RT / \Delta x' \qquad \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x''} = -\eta'' RT / \Delta x''$$

AB $\frac{x_0}{(1-x_0)}$	T^oK	x' или x''	$\Delta x'$ или $\Delta x''$	η' или η''	$-\eta RT/\Delta x$ ккал/г.ат.^{2}	$-(\partial\Delta\overline{G}_A/\partial x)_{x=x', x=x''}$ ккал/(г.ат.)^2	расчёт по данным
$CeCd_6$	857	0,85647	0,00067	6/7	2180	1900±300	/9/
$CeCd_6$	857	0,85911	0,00197	6/7	740	850±200	/9/
$CeCd_6$	912	0,85951	0,00237	6/7	655	750±200	/9/
AgZn	873	0,400	0,100	1/2	8,6	10,4±2	/3/
AgZn	873	0,558	0,058	1/2	15,0	19,7±2	/3/
AuCd	700	0,433	0,067	1/2	10,5	11,8±2	/3/
AuCd	700	0,577	0,077	1/2	9,1	6,0±1	/3/
PuH_2	773	0,653	0,014	1	219	214±30	/10/

Оценка «скачка» ПМС

$$\left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x'} = -\eta' RT / \Delta x' \qquad \left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_A}{\partial x}\right)_{T,x=x''} = -\eta'' RT / \Delta x''$$

$$\Delta\overline{S}_A(x') = \Delta\overline{\overline{S}}{}_A^I + \eta' R(d\ln\Delta x' / d\ln T)$$

$$\Delta\overline{S}_B(x') = \Delta\overline{\overline{S}}{}_B^I - \frac{(1-x')}{x'}\eta' R(d\ln\Delta x' / d\ln T)$$

$$\Delta\overline{H}_A(x') = \Delta\overline{\overline{H}}{}_A^I + \eta' RT(d\ln\Delta x' / d\ln T)$$

$$\Delta\overline{H}_B(x') = \Delta\overline{\overline{H}}{}_B^I - \frac{(1-x')}{x'}\eta' RT(d\ln\Delta x' / d\ln T)$$