

01;06

Химический потенциал бинарного раствора

© С.В. Булярский, В.В. Приходько

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 20 октября 1998 г.

Производится расчет химического потенциала бинарного раствора методом свободной энергии Гиббса. При сделанных предположениях о микроскопической структуре раствора получается известное выражение для простого раствора. Показано, что эмпирический параметр взаимодействия выражается через изменение энтальпии и энтропии при обмене атомами между чистыми компонентами.

Химическая термодинамика растворов до сих пор остается полуэмпирической наукой, основанной на использовании зависимостей, характерных лишь для идеальных веществ. Для описания реальных веществ вводятся параметры, физический смысл которых остается неясным. В частности, простыми бинарными растворами, согласно Гугенхейму (см. [1]), называются растворы, избыточная свободная энергия которых равна $G^E = \alpha(T)x(1-x)$, где $\alpha(T)$ — некий параметр взаимодействия. Расчет этого параметра методом квазихимических реакций, предпринятый в [2] применительно к регулярированным растворам, не представляется удовлетворительным, поскольку не объясняет наблюдаемых на практике зависимостей. Мы предлагаем алгоритм расчета химического потенциала бинарного раствора, основанный на микроскопическом анализе свободной энергии Гиббса. Этот подход в последнее время успешно применялся для вычисления стехиометрии твердых тел [3]. Как будет показано ниже, данный метод позволяет получить выражение для химического потенциала простого раствора и выяснить физический смысл параметра взаимодействия.

Чтобы записать свободную энергию Гиббса бинарного раствора, разобьем объем, который занимает жидкость, на ячейки так, что в каждой ячейке находится лишь один атом. Эта модель оправдана тем, что жидкость часто сохраняет ближний порядок, характерный для кристаллического состояния. Каждый атом в растворе окружен неко-

торым числом других, среди которых встречаются как атомы первого компонента, так и атомы второго. Сделаем следующее допущение: каждый атом в бинарном растворе имеет одно и то же число ближайших соседей. Это означает, что, во-первых, координационные числа у обоих компонентов в чистом состоянии одинаковы, а во-вторых, что размеры атомов обоих компонентов имеют примерно одну и ту же величину.

Пусть атом компонента 1 имеет m ближайших соседей. Тогда его может окружать m своих атомов, $m - 1$ своих и 1 чужой, $m - 2$ своих и 2 чужих и т. д. Следовательно, свободная энергия, приходящаяся на этот атом, может иметь значения g_0, g_1, g_2 и т. д. соответственно. Аналогично для атомов компонента 2, окруженных m соседями, имеем возможные значения энергии h_0, h_1 и т. д. Вероятность того, что атом окружает $m - n$ атомов компонента 1 и n атомов компонента 2, пропорциональна $C_m^n N_1^{m-n} N_2^n$, где N_1 и N_2 суть количества атомов компонентов 1 и 2 в системе, C_m^n — биномиальный коэффициент, учитывающий количество способов, которыми можно разместить соседей вокруг атома. Чтобы полная вероятность была равна единице, ее следует поделить на нормирующий множитель $\sum_{n=0}^m C_m^n N_1^{m-n} N_2^n = (N_1 + N_2)^m$.

Таким образом, свободная энергия Гиббса бинарного раствора, рассчитанная на один атом, записывается следующим образом:

$$G = N_1 \sum_{i=0}^m p_i g_i + N_2 \sum_{i=0}^m p_i h_i - kT \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}, \quad (1)$$

где

$$p_i = \frac{C_m^i N_1^{m-i} N_2^i}{(N_1 + N_2)^m}.$$

Рассчитаем химический потенциал первого компонента:

$$\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial N_1}.$$

Можно заметить, что N_1 и N_2 входят в производную энергии в виде выражений $N_1/(N_1 + N_2)$ и $N_2/(N_1 + N_2)$. Заменяя эти выражения на

молярные доли x_1 и x_2 , получаем:

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \sum_{i=0}^m g_i(m+1-i)C_m^i x_1^{m-i} x_2^i - m \sum_{i=0}^m g_i C_m^i x_1^{m+1-i} x_2^i \\ & + \sum_{i=1}^m i h_i C_m^i x_1^{i-1} x_2^{m+1-i} - m \sum_{i=0}^m h_i C_m^i x_1^i x_2^{m+1-i} + kT \ln x_1. \quad (2) \end{aligned}$$

Аналогичное выражение можно получить для химического потенциала второго компонента. Для этого необходимо в уравнении (2) поменять местами индексы 1 и 2, а также g_i и h_i .

В выражение (2) входит $m+1$ величин g_i и столько же h_i . Их значения неизвестны, поэтому сделаем упрощающее предположение. Пусть $g_i = g_0 + i\Delta g$, $h_i = h_0 + i\Delta h$, где Δg и Δh — изменения свободной энергии, приходящейся на атом, при замене соседнего атома своего сорта на атом другого сорта. Подставив g_i и h_i в уравнение (2), получим громоздкое выражение, в которое входят восемь сумм. Эти суммы можно заметно упростить, заметив, что они выражаются либо через $(x_1 + x_2)^m$, либо через производные от $(x_1 + x_2)^m$ по x_1 или x_2 . Выпишем эти восемь сумм с учетом того, что $x_1 + x_2 = 1$:

$$g_0 \sum_{i=0}^m (m+1-i) C_m^i x_1^{m-i} x_2^i = g_0 \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 (x_1 + x_2)^m) = g_0 + m g_0 x_1, \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \Delta g \sum_{i=1}^m i(m+1-i) C_m^i x_1^{m-i} x_2^i &= \Delta g \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (x_1 + x_2)^m) \\ &= m \Delta g x_2 + m(m-1) \Delta g x_1 x_2, \quad (2b) \end{aligned}$$

$$-m g_0 \sum_{i=0}^m C_m^i x_1^{m+1-i} x_2^i = -m g_0 x_1 (x_1 + x_2)^m = -m g_0 x_1, \quad (2c)$$

$$\begin{aligned} -m \Delta g \sum_{i=1}^m i C_m^i x_1^{m+1-i} x_2^i &= -m \Delta g x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (x_1 + x_2)^m \\ &= -m^2 \Delta g x_1 x_2, \quad (2d) \end{aligned}$$

$$h_0 \sum_{i=1}^m i C_m^i x_1^{i-1} x_2^{m+1-i} = h_0 x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 + x_2)^m = m h_0 x_2, \quad (2e)$$

$$\begin{aligned} \Delta h \sum_{i=1}^m i^2 C_m^i x_1^{i-1} x_2^{m+1-i} &= \Delta h x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 + x_2)^m \\ &= m \Delta h x_2 + m(m-1) \Delta h x_1 x_2, \end{aligned} \quad (2f)$$

$$-m h_0 \sum_{i=0}^m C_m^i x_1^i x_2^{m+1-i} = -m h_0 x_2 (x_1 + x_2)^m = -m h_0 x_2, \quad (2g)$$

$$\begin{aligned} -m \Delta h \sum_{i=1}^m i C_m^i x_1^i x_2^{m+1-i} &= -m \Delta h x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 + x_2)^m \\ &= -m^2 \Delta h x_1 x_2. \end{aligned} \quad (2h)$$

Подставляя полученные значения в выражение (2) и сокращая некоторые слагаемые, окончательно получаем:

$$\mu_1 = g_0 + m(\Delta g + \Delta h)(1 - x_1)^2 + kT \ln x_1 = g_0 + kT \ln \gamma_1 x_1, \quad (3)$$

где

$$\gamma_1 = \exp \left(\frac{m(\Delta g + \Delta h)(1 - x_1)^2}{kT} \right). \quad (4)$$

Аналогичные уравнения можно получить и для второго компонента.

Уравнения вида (3) и (4) хорошо известны в теории регулярных растворов с тем лишь отличием, что в выражение для коэффициента активности (4) вместо величины $m(\Delta g + \Delta h)$ входит величина $\alpha(T)$ — параметр взаимодействия, определяемый из эксперимента. Во многих случаях (в частности, для полупроводников III–V) оказывается, что $\alpha(T) = a + bT$ [1], где a и b — константы. Но множитель $m(\Delta g + \Delta h)$ также можно представить в аналогичном виде, вспомнив, что $\Delta g = \Delta H_1 + \Delta S_1 T$, $\Delta h = \Delta H_2 + \Delta S_2 T$. Таким образом,

$$a = m(\Delta H_1 + \Delta H_2),$$

$$b = -m(\Delta S_1 + \Delta S_2).$$

Выясним теперь, какой физический смысл обрели параметры a и b . Величина $m\Delta H_1$ есть изменение энтальпии, приходящейся на атом при замене m соседей сорта 1 на m атомов сорта 2, или, что то же самое, при переносе атома из чистого компонента 1 на место одного из

атомов в чистом компоненте 2. $m\Delta H_2$ есть то же самое для атома второго компонента. Следовательно, $m(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ есть изменение энтальпии при обмене атомами между двумя чистыми компонентами, а $m(\Delta S_1 + \Delta S_2)$ — изменение энтропии при указанном процессе.

Сделанные выше предположения об одинаковых координационных числах и сходных размерах атомов у чистых компонентов ограничивают применимость полученных результатов. В полной мере проведенные рассуждения подходят лишь к немногим растворам, в частности к растворам полупроводников IV группы и растворам металлов у которых координационное число равно 8–11 [4]. В растворах элементов II–IV и III–V групп наблюдается ассоциация металлоида, поэтому за атом следует принимать ассоциат, что приведет к большой разнице в размерах атомов двух компонентов и к различию их координационных чисел. Тем не менее при малых координационных числах размер атомов является не столь критичным благодаря наличию ближнего порядка. Влияние атомного размера можно учесть надлежащим заданием свободных энергий g_i и h_i в уравнении (2). В этом случае мольная доля компонента будет входить в коэффициент активности не в виде квадрата, а в виде полинома степени m . Зависимость от температуры при этом не изменится.

Список литературы

- [1] Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. Т. 2. М.: Мир, 1981. 364 с.
- [2] Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 314 с.
- [3] Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит, 1997. 352 с.
- [4] Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.