УДК 669.018: 546.748

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ ФАЗ В РАСТВОРАХ

Псарев В.И., д. ф.-м. н., профессор

Запорожский государственный университет

Проведен анализ температурного изменения растворимости твердых фаз в водных и металлических твердых растворах на основе трех математических моделей атомного взаимодействия.
Ключевые слова: растворимость, фаза, модель, взаимодействие.

Псарьов В.І. ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ТВЕРДИХ ФАЗ У РОЗЧИНАХ / Запорізький державний університет, Україна

Проведено аналіз температурної зміни розчинності твердих фаз у водних і металевих твердих розчинах на основі трьох математичних моделей атомної взаємодії.
Ключові слова: розчинність, фаза, модель, взаємодія.

Psarev V.L SOLUBILITY INVESTIGATION OF SOLID PHASES IN SOLUTIONS / Zaporozhye state university, Ukraine

The quantitative temperature dependence of the solubility of a solid phases in water and metallic solid solutions are analyzed in terms of three mathematical models of atomic interaction.
Key words: solubility, phases, model, interaction.

Установлена взаимосвязь между температурным изменением величины свободной межфазовой поверхностной энергии на границе раствор - растворяющаяся фаза и растворимостью последней в зависимости от температуры. Выявлены три типа кривых температурного изменения растворимости, ход которых обусловлен характером взаимодействия атомов растворителя и растворяемой фазы. Предложен критерий оценки характера изменения внутренней структуры раствора в зависимости от температуры (при постоянном давлении), с учетом которого проведено испытание отдельных систем жидких и твердых растворов.

Численные значения коэффициента объемного термического расширения в слое вещества растворяющейся фазы на межфазовой границе, определенные в работе, указывают на значительное изменение в нем коэффициента сжимаемости, сильный ангармонизм колебаний атомов и уплотнение теплоемкости.

В настоящее время не создано общей теории, позволяющей ориентироваться в свойствах концентрированных растворов с возможностью познания их внутреннего строения, учитывая гетеродинамность структурного состояния, и законов действия межмолекулярных сил разного порядка. Наряду с общепринятыми подходами к решению этой проблемы возможен альтернативный путь развития теории насыщенных растворов, опосредствованно учитывающий межмолекулярное взаимодействие через величину свободной поверхностной энергии на межфазовой границе раствор-растворяющаяся фаза. Как термодинамический параметр величина межфазовой поверхностной энергии связана с другими объемными термодинамическими характеристиками и прежде всего – с адсорбцией компонентов. Сама межфазовая граница характеризуется не только изменением физических свойств, но и рядом химических эффектов в приповерхностном слое растворяемого вещества.

Под влиянием тех или иных внешних факторов (например, температуры) происходит изменение величины межфазовой поверхностной энергии и вместе с тем – растворимости, что является следствием перестройки внутренней структуры раствора. С учетом экспериментальных изменений попытаемся установить эту взаимосвязь наряду с характером температурного изменения растворимости (при нормальном давлении) с оценкой гетеродинамности структурного состояния раствора.

В свете сказанного, для описания квазиравновесных линий растворимости твердых фаз в двойных системах растворов, было предложено выражение [1,2]

$$y = \left(ln \frac{x}{x_S} \right) \left(\frac{T_S}{T} - 1 \right)^{-1} = A + BT + CT^2, \qquad (1)$$

где x и x_S - равновесные концентрации при температурах T и T_s соответственно; значения коэффициентов: $A = -\alpha V_0 (a + в T_S)$; $B = \alpha V_0 в + \beta A$; $C = \alpha\beta в V_0$. Обозначения величин соответствуют применяемым в работах [1,2].

Коэффициенты A, B и C выражены через трудно определяемые величины. Последние можно исключить и получить формулы для определения величины β - объемного коэффициента термического расширения вещества растворяющейся фазы на межфазовой границе. Если выполняется условие $B^2 - 4AC > 0$, то справедлива формула [2]

$$\beta = (2A)^{-1}\left[B - \left(B^2 - 4AC\right)^{1/2}\right] \qquad (2).$$

При других условиях

$$\beta = (2A)^{-1}\left[\left(B^2 + 4AC\right)^{1/2} - B\right] \qquad (2').$$

При постоянных a и $в$ зависимость $\sigma = f(T)$ имеет вид квадратного трехчлена

$$\sigma = \sigma_0 + aT + вT^2 \qquad (3).$$

С учетом знаков величин a и $в$, в интервале температур от 0 до T_s (рис. 1), соотношение (3) допускает три типа кривых зависимости $\sigma = f(T)$. Монотонное уменьшение величины σ в интервале температур от 0 до T_s характерно для кривых 1 и 2. Для кривой 3, в интервале температур (0, T_3'), имеет место увеличение величины σ, а затем ее уменьшение при $T \to T_s$. По этой же причине коэффициенты A, B и C в выражении (1) также принимают как положительные, так и отрицательные значения.

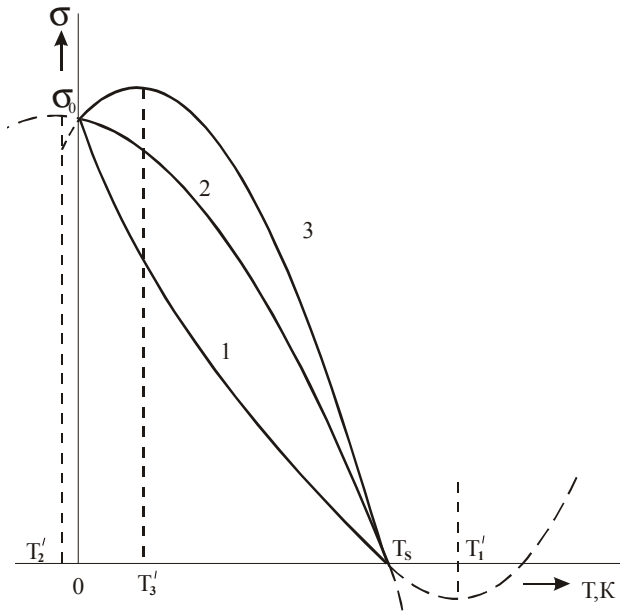

Рис. 1. Кривые зависимости свободной межфазовой поверхностной энергии σ от температуры согласно соотношению (3): 1 - a<0; $в$ > 0; 2 - a<0; $в$ < 0; 3 – a>0; $в$ < 0.

На рис. 2 приведены возможные кривые температурного изменения растворимости на фоне эвтектической диаграммы состояния. Точке S с координатами x_S, T_s соответствует предельная растворимость β-фазы в α-фазе при температуре плавления эвтектики (Э – эвтектическая точка) и переход от одной межфазовой границы к другой. Последнее обстоятельство позволяет ввести обобщение для положения точки S, распространив его на диаграммы состояния с перитектикой или же предельную температуру кипения насыщенного раствора [3].

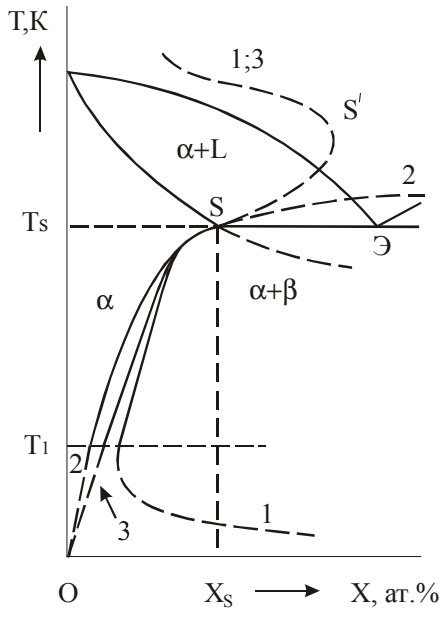

Рис. 2. Типы кривых температурного изменения концентрации x насыщенных растворов согласно соотношению (1) при значениях коэффициентов: 1 – A > 0, B < 0 и C > 0; 2 – A < 0, B > 0 и C < 0; 3 – A < 0, B < 0 и C > 0.

Кривая 1 на рис.2, ниже температуры T_1, уходит в сторону, то есть описывает изменение растворимости β-фазы только в ограниченном интервале температур (T_1, T_s). Это связано с тем, что в интервале (*0, T_1*) величина σ увеличивается с повышением температуры до T_1, а затем уменьшается до нуля при $T=T_s$. Этой кривой растворимости на рис.1 соответствует кривая 3, а температуре T_1 равное

значение T_3'. Кривые 2 и 3 проходят через начало координат ($T=0$ К). Кривой 2 на рис.1 соответствует кривая 1, а кривой 3 – выпуклая кривая 2. В субкритической области, выше температуры T_s, кривым 1 и 3 соответствует предельная растворимость в точке S'. Все приведенные рассуждения являются следствием наложенных условий при выводе конечной зависимости (1) и, естественно, они нуждаются в экспериментальном подтверждении.

Численные значения коэффициентов A, B и C получим методом выравнивания экспериментальных кривых температурного изменения растворимости. Для растворов систем H_2O-KCl и Ag-Cu при каждой температуре рассчитаем величину $y=\left(ln\frac{x}{x_s}\right)\left(\frac{T_s}{T}-1\right)^{-1}$, где x - экспериментальное значение растворимости твердых фаз при температуре T (таблица 1). С помощью формулы $u=\frac{y-y_1}{T-T_1}=B+CT_1+CT$,

где T_1 – нижняя граница температурного интервала на линии растворимости, и графика $u=f(T)$ линейной зависимости от T, можно определить значения B и C, а затем и коэффициента A. Таким способом были получены числовые формулы для расчета растворимости KCl в H_2O и Cu в Ag и определены соответствующие численные значения коэффициента β. Последние в несколько раз превышают значения коэффициентов термического расширения в объеме растворяющейся фазы β_0. Например, для приграничного слоя KCl, находящегося в равновесии с водным раствором, $\beta \cong 3\beta_0$, где $\beta_0 = 3\cdot10^{-4}$ K^{-1} [4]. На межфазовой границе, со стороны растворяющейся фазы, должно быть наиболее сильное проявление ангармонизма колебаний атомов, способное существенно изменить значения коэффициента сжимаемости и уплотнение теплоемкости, а тем самым и коэффициента β_0, как это следует из формулы Грюнайзена [4].

Таблица 1 -Экспериментальные x [5,6] и рассчитанные x_p с помощью (1) значения растворимости KCl в воде и меди в серебре при нормальном давлении.

Жидкий раствор KCl в H_2O: x_s =12,17мол.% KCl; T_s=381,5 K				Твердый раствор Cu в Ag: x_s =14,1 ат.% Cu; T_s=1052 K			
T, K	x, мол.%	-y	x_p, мол.%	T, K	x, ат.%	-y	x_p, ат.%
273	6,34	1,642	6,34	373	0,30	2,115	0,298
283	7,01	1,586	6,99	473	0,35	3,019	0,353
293	7,63	1,546	7,62	573	0,70	3,592	0,636
303	8,24	1,506	8,24	673	1,20	4,375	1,324
313	8,82	1,470	8,82	773	3,0	4,289	2,784
323	9,38	1,440	9,39	873	5,5	4,589	5,503
333	9,95	1,377	9,91	973	9,5	4,865	9,798
353	11,02	1,238	10,92	1023	11,9	5,983	12,46
373	11,96	0,739	11,81	1052	14,1	4,258	14,1
381,5	12,17	1,309	12,17				
$y_p = -4{,}415 + 1{,}52\cdot10^{-2}\,T - 1{,}85\cdot10^{-5}\,T^2$; $\beta = 9{,}5\cdot10^{-4}$ K^{-1}				$y_p = 2{,}98 - 1{,}74\cdot10^{-2}\,T + 1{,}0\cdot10^{-5}\,T^2$; $\beta = 6{,}46\cdot10^{-4}$ K^{-1}			

Примечание. При каждой температуре значения $x_p = x_s\,exp\left[y_p\left(\frac{T_s}{T}-1\right)\right]$.

Результаты расчетов растворимости солей в воде и твердых фаз в растворах на основе Ag, Cu, Al и Mg, а также соответствующих им величин β, приведены в таблице 2. Во всех случаях экспериментальные значения растворимости в зависимости от температуры практически точно (в пределах погрешности эксперимента) описываются выражением (1), а кривые растворимости действительно соответствуют изображенным на рис.2. Все это может служить основанием для заключения о разумности численных значений величины β для различных систем растворов. Характерно, выражение (1) и экспериментальные температурные зависимости растворимости твердых фаз в жидких и твердых растворах допускают одно и то же линейное математическое выравнивание, то есть они действительно соответствуют друг другу.

Далее, данные о растворимости Mg и Li в алюминии, принадлежащие разным исследователям, проводившим анализы на образцах, различающихся по содержанию примесей, микроструктурному состоянию и способам их термической обработки, описываются для каждого растворяющегося элемента однотипной кривой температурного изменения концентрации. Это означает, что указанные различия практически не влияют на характер взаимодействия между атомами растворителя и растворяемого вещества. Близки и численные значения коэффициента β. Например, для раствора Mg в Al эта величина

изменяется от $6{,}92\cdot10^{-4}$ до $7{,}45\cdot10^{-4}$ K^{-1}. Заметим также, системы твердых растворов типа 2 и 3 не склонны к естественному старению после закалки из однофазной α-области (системы Ag-Mg, Bi-Mg, Al-Li [7]), что имеет место, при тех же условиях, для растворов с линиями растворимости типа 1 (системы Al-Mg, Al-Cu, Ag-Cu [6,7]). В последнем случае, ввиду изменения характера взаимодействия между атомами растворителя и растворяющейся фазы ниже температуры T_1, из пересыщенного α-раствора могут выпадать только выделения метастабильной фазы (например, β'-фазы при старении закаленных алюминиевых сплавов [7]).

Таблица 2 - Численные значения x_s, T_s, A, B и C температурной зависимости (1) для систем водных растворов солей и твердых растворов, а также коэффициента объемного термического расширения β вещества растворяющейся фазы на межфазовой границе.

№ п/п	Раствор	x_s, %	T_s, K	A	$B\cdot10^2$ K^{-1}	$C\cdot10^5$ K^{-2}	$\beta\cdot10^3$ K^{-1}
1	NaCl в H_2O [5]	11.14 NaCl	381,8	-1,008	0,868	-2,22	2,06
2	KCl в H_2O [5]	12.17 KCl	381,5	-4,415	1,52	-1,85	1,21
3	KNO_3 в H_2O [5]	37.59 KNO_3	388,0	-34,42	16,6	-23,5	1,14
4	KI в H_2O [5]	19.26 KI	458,0	-0,2315	-0,578	1,52	2,99
5	NH_4Cl в H_2O [5]	22.71 NH_4Cl	388,8	-2,791	0,425	-0,74	1,04
6	Cu в Ag [6]	14.1 Cu	1052	2,98	-1,74	1,0	0,646
7	Ag в Cu [6]	4.9 Ag	1052	3,66	-2,18	1,33	0,690
8	Mg в Al [6]	18.9 Mg	723	5,22	-2,96	2,50	0,745
9	Mg в Al [6]	16.35 Mg	723	2,41	-1,737	1,36	0,713
10	Mg в Al [6]	16.7 Mg	723	3,93	-2,34	1,85	0,692
11	Cu в Al [7]	2.46 Cu	821	29,0	-10,14	7,33	0,615
12	Li в Al [7]	22.0 Li	874	-8,85	3,172	-3,75	0,940
13	Li в Al [8]	22.0 Li	875	-8,502	3,384	-4,0	0,954
14	Li в Al [8]	18.0 Li	875	-3,016	1,116	-1,56	1,08
15	Si в Al [6]	1.59 Si	850	6,679	-3,267	1,90	0,674
16	Si в Al [8]	1.39 Si	850	8,943	-3,437	2,0	0,715
17	Ge в Al [6]	2.8 Ge	697	24,78	-9,96	7,52	0,640
18	Al в Mg [6]	11.6 Al	710	2,61	-1,97	1,67	0,970
19	Ga в Mg [6]	3.14 Ga	696	-1,985	-0,873	0,50	0,510
20	Ag в Mg [6]	4.0 Ag	744	-10,53	2,54	-3,0	0,870
21	Bi в Mg [6]	1.12 Bi	824	-26,0	7,70	-7,5	0,770

Примечание. Для водных растворов солей 1 – 5 концентрация в мол. %, а растворов 6 – 21 в ат. %.

Если выражение (1) описывает не один, а несколько типов кривых температурного изменения растворимости, то производная концентрации насыщенного раствора по температуре

$$\frac{d\ ln\ x}{dT}=\left(ln\frac{x_s}{x}\right)\frac{T_s}{T\left(T_s-T\right)}+\left(\frac{T_s}{T}-1\right)\left(B+2CT\right) \qquad (4)$$

должна содержать информацию о температурном изменении структурного состояния растворов. В этой связи примем во внимание полученную для гомеодинамных растворов формулу [9]

$$\frac{dx}{dT}\sim\frac{\Delta H}{RT^2}\overline{(\Delta x)^2}\ , \qquad (5)$$

где ΔH - парциальная молярная энтальпия растворения; $\overline{(\Delta x)^2}$ - средняя квадратичная концентрационная флюктуация частиц растворенного вещества; R - универсальная газовая постоянная; T – температура по шкале Кельвина. Для гетеродинамных растворов эту формулу, по-видимому, можно применять лишь с известными ограничениями: с повышением температуры происходит термическое расширение раствора, перераспределение частиц (молекул, ионов, их комплексов и др.), возникают не только концентрационные, но и другие флюктуации (плотности, энергетические, ориентационные и прочие).

С учетом соотношений (4) и (5), в качестве характеристики изменения внутренней структуры насыщенных растворов, целесообразно выбрать величину

$$Z = T^2 \frac{d\ln x}{dT} = \left(ln\frac{x_S}{x}\right)\frac{T T_S}{T_S - T} + T(T_S - T)(B + 2CT) \qquad (6)$$

На рис.3 приведены кривые зависимости $lnZ = f(lnT)$, построенные с использованием данных таблицы 2. Ход кривой 1 для водных растворов NaCl в основном, по-видимому, отражает разрушение тетраэдрически координированной структуры воды с последующим освобождением водородных связей [10], усиленное повышением температуры и присутствием ионов Na^+ и Cl^-. Последние должны оказывать влияние также на трансляционное движение ближайших молекул воды, образование различного рода флуктуаций, что в своей совокупности и определяет развитие гетеродинамности и неоднородности структурного состояния раствора с повышением температуры. Связывание ионами ближайших молекул воды, что должно вызывать уменьшение их подвижности, с сохранением более однородной внутренней структуры проявляется в незначительности спада кривых 2 и 4 для водных растворов KCl и KNO_3. Слабое влияние на изменение структурного состояния оказывает растворение NH_4Cl в воде (кривая 3).

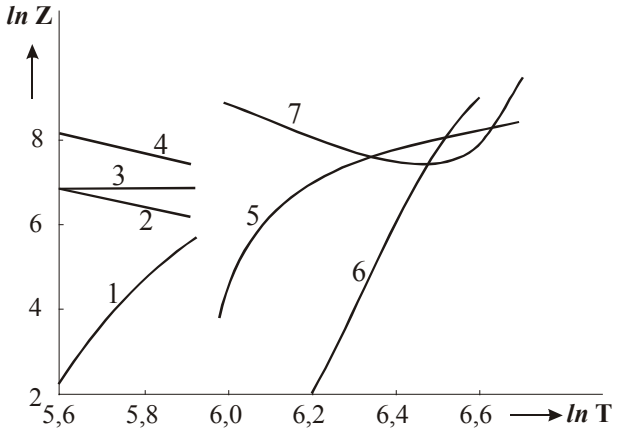

Рис. 3. Кривые зависимости $lnZ = f(lnT)$ для растворов: 1 - NaCl в H_2O; 2 - KCl в H_2O; 3 - NH_4Cl в H_2O; 4 - KNO_3 в H_2O; 5 - Cu в Ag; 6 - Cu в Al; 7 – Zr в Mg.

Непрерывное развитие гетеродинамной внутренней структуры с повышением температуры характерно для твердого раствора меди в серебре. Кривая 5 сильно отклоняется от линейного хода, в основном, из-за влияния термического расширения кристаллической решетки α-раствора и элементов неупругости. В этом отношении кривая 6 для растворов меди в алюминии в большей мере приближена к линейной зависимости. Проявлению тенденции к перераспределению атомов циркония в кристаллической решетке магния отвечает спадающий участок на кривой 7. Отсутствующий при более высоких температурах этот эффект, по-видимому, характерен для образцов не достаточно «приведенных к равновесному состоянию» их термической обработкой.

Как видим, кривые зависимости $lnZ = f(lnT)$ объективно отражают реальную сущность процессов, протекающих при нагревании в жидких и твердых растворах, так как фактически являются результатом экспериментальных измерений. Аналогичные им можно получить и для других систем растворов, используя данные таблицы 2. При этом, возможным температурным изменениям величины Z для растворов можно дать непротиворечивое толкование с точки зрения изменения их структурного состояния и атомного механизма протекающих в объеме элементарных процессов. Получаемая информативность экспериментального материала о температурном изменении растворимости, как можно заметить, гораздо богаче его осознанной в настоящее время сущности. Его дополнение данными рентгеноструктурного анализа, тепловыми и электрофизическими измерениями, способствующими более полному познанию, не может вызывать сомнения.

Накопление комбинированных данных в соответствии с предлагаемым методом анализа несомненно должно способствовать развитию общей молекулярной теории растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Псарев В.И. О растворимости твердых фаз в системах эвтектического типа // Известия вузов. Физика. - 1986. - №10. – С. 40-45.

2. Псарев В.И. О тепловом расширении вещества растворяющейся фазы на межфазовой границе // Известия вузов. Физика. - 1989. - №9. – С. 98-101.
3. Псарев В.И. Кинетические закономерности укрупнения и растворения микрочастиц в дисперсных системах // В кн. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Наука, 1992. – С. 169-177.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1963. – 686 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко И.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1987. – 823 с.
6. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т.1-2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1422 с.
7. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1. – М.: Физматгиз, 1959. – 752 с.
8. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
9. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гостехтеориздат, 1956. - 507 с.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – М.: ИЛ, 1963. – 646 с.