

Термодинамика минералов переменного состава

Мольные доли

В бинарной смеси компонентов 1 и 2 мольная доля компонента равна отношению числа молей m_1 компонента 1 к общему числу молей компонентов 1 и 2:

$$x_1 = m_1 / (m_1 + m_2); \quad x_2 = m_2 / (m_1 + m_2);$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_i = m_i / \sum m_{i-k} \quad (\text{для } k\text{-компонентной смеси})$$

Мольная доля – интенсивная величина, так как не зависит от общего количества данного компонента и вещества в целом.

При расчете мольных долей весовые проценты переводят в атомные (или молекулярные) количества. Для нефелина состава $\text{Na}_{0.77} \text{K}_{0.23} \text{Al}_{0.98} \text{Si}_{1.01} \text{O}_4$

$$x_{\text{NaAlSiO}_4} = 0.77 / (0.77 + 0.23) = 0.77$$

$$x_{\text{KAlSiO}_4} = 1 - x_{\text{NaAlSiO}_4} = 0.23$$

Относительные функции - Φ^m, Φ_i^m (функции смешения)

Термодинамические функции смешения являются разностью между функцией твердого раствора и механической смеси чистых компонентов.

Интегральные функции - Φ^m (P и T=const)

$$\Phi^m = \Phi - \Phi^o$$

Парциальные функции компонента i :

$$\Phi_i^m = \Phi_i - \Phi_i^o \text{ (P и T=const)}$$

Парциальные характеристики определяют свойства индивидуального компонента в смеси.

Парциальный молярный объем смешения V_i^m компонента i (или относительный молярный объем) есть изменение полного объема при смешении 1 моля чистого компонента с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных T и P:

$$V_i^m = V_r V_i^o$$

Парциальные характеристики
свойства индивидуального компонента в смеси.

Парциальный молярный объем смешения V_i^m компонента i (или относительный молярный объем) есть изменение полного объема при смешении 1 моля чистого компонента с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных T и P :

$$V_i^m = V_T - V_i^d$$

Парциальная молярная энтропия смешения S_i^m компонента i есть изменение полной энтропии при смешении 1 моля чистого компонента с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных T и P .

$$S_i^m = S_i - S_i^d$$

Парциальная молярная энтропия смешения H_i^m компонента i (или относительная парциальная энтропия):

$$H_i^m = H_i - H_i^d$$

Парциальная молярная свободная энергия смешения G_i^m компонента i :

$$G_i^m = G_i - G_i^d$$

Связь между парциальными величинами:

$$\left(\frac{\partial G_i^m}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -S_i^m; \left(\frac{\partial G_i^m}{\partial P}\right)_{T, x_i} = V_i^m$$

В бинарном растворе парциальные функции смешения связаны между собой уравнениями

Дюгема:

$$x_1 dV_1^m + x_2 dV_2^m = 0$$

$$x_1 dS_1^m + x_2 dS_2^m = 0$$

$$x_1 dH_1^m + x_2 dH_2^m = 0$$

$$x_1 dG_1^m + x_2 dG_2^m = 0$$

Разделим каждое из этих уравнений на dx_2 и получим концентрационные зависимости парциальных величин, например,

$$x_1 (dV_1^m/dx_2)_{T,P} + x_2 (dV_2^m/dx_2)_{T,P} = 0$$

Эти уравнения используются для расчета некоторых функций смешения на основе экспериментальных данных по равновесиям минералов.

Интегральные функции - Φ^m

Эти функции являются разностью между термодинамической величиной одного моля раствора и суммой термодинамических величин чистых компонентов, слагающих данную смесь при постоянных T и P .

$$\Phi^m = \Phi - (x_1 \Phi_1^0 + x_2 \Phi_2^0)$$

Интегральный молярный объем смешения (или относительный интегральный молярный объем) – это изменение объема при образовании 1 моля раствора из x_1 молей чистого компонента 1 и x_2 или $(1 - x_1)$ чистого компонента 2.

$$V^m = x_1 V_1^m + x_2 V_2^m = V - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0)$$

Это уравнение отражает соотношения полного объема с парциальными объемами чистых компонентов. Аналогичные формулы используются и для S^m , H^m и G^m .

Как к парциальным, так и к интегральным величинам применимо уравнение Гиббса-Гельмгольца: $G_i^m = H_i^m - TS_i^m$ и $G^m = H^m - TS^m$, а также $(\partial G^m / \partial T)_{P, x_i^m} = -S^m$ и $(\partial G^m / \partial P)_{T, x_i^m} = V^m$.

Идеальные растворы

Это растворы, для которых не наблюдается изменения V^m и H^m , т.е. $V^m = 0$ и $V_1^m = 0$, тогда

$$V = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0$$

$H^m = 0$ и $H_1^m = 0$, тогда

$$H = x_1 H_1^0 + x_2 H_2^0$$

Остальные относительные функции при данной T зависят от состава смеси:

$$G_1^m = RT \ln x_1; \quad G_2^m = RT \ln x_2 = RT \ln (1-x_1)$$

$$G^m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2);$$

$$S_1^m = -R \ln x_1; \quad S_2^m = -R \ln x_2 = -R \ln (1-x_1);$$

$$S^m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Для многокомпонентного раствора:

$$G^m = RT \sum x_i \ln x_i$$

$$S^m = -R \sum x_i \ln x_i$$

Эти величины могут быть получены на основе статистической термодинамики

$$S^m = S_{\text{позиционная}} = K \ln W,$$

где K - константа Больцмана, а W - вероятность, т.е. оптимальное число способов размещения атомов в решетке минерала.

Избыточные функции

Эти функции определяют степень отклонения реального раствора от идеального. В соответствии с условиями идеального раствора ($V^m = 0$; $H^m = 0$) имеем:

$$V^m = V^e; \quad V_i^m = V_i^e$$
$$H^m = H^e; \quad H_i^m = H_i^e$$

Для других функций:

$$S_i^e = S_i^m(\text{реал.}) - S_i^m(\text{идеал.}); \quad S^e = S^m(\text{реал.}) - S^m(\text{идеал.})$$

$$G_i^e = G_i^m(\text{реал.}) - G_i^m(\text{идеал.}); \quad G^e = G^m(\text{реал.}) - G^m(\text{идеал.})$$

или

$$S_i^e = S_i^m + R \ln x_i; \quad S_2^e = S_2^m + R \ln x_2$$

$$S^e = S^m + R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$G_i^e = G_i^m - RT \ln x_i; \quad G_2^e = G_2^m - RT \ln x_2$$

$$G^e = G^m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Связь интегральных функций с парциальными:

$$S^e = x_1 S_1^e + x_2 S_2^e$$

$$G^e = x_1 G_1^e + x_2 G_2^e$$

Парциальные функции, как относительные, так и избыточные, могут быть вычислены из интегральных как графически, так и аналитически.

При графическом вычислении строится график относительных концентрационных зависимостей функций смешения. На нем интегральных молярных функций проводится касательная к кривой в точке при данном X_2 и на ординате снимается значение парциальных величин (рис.).

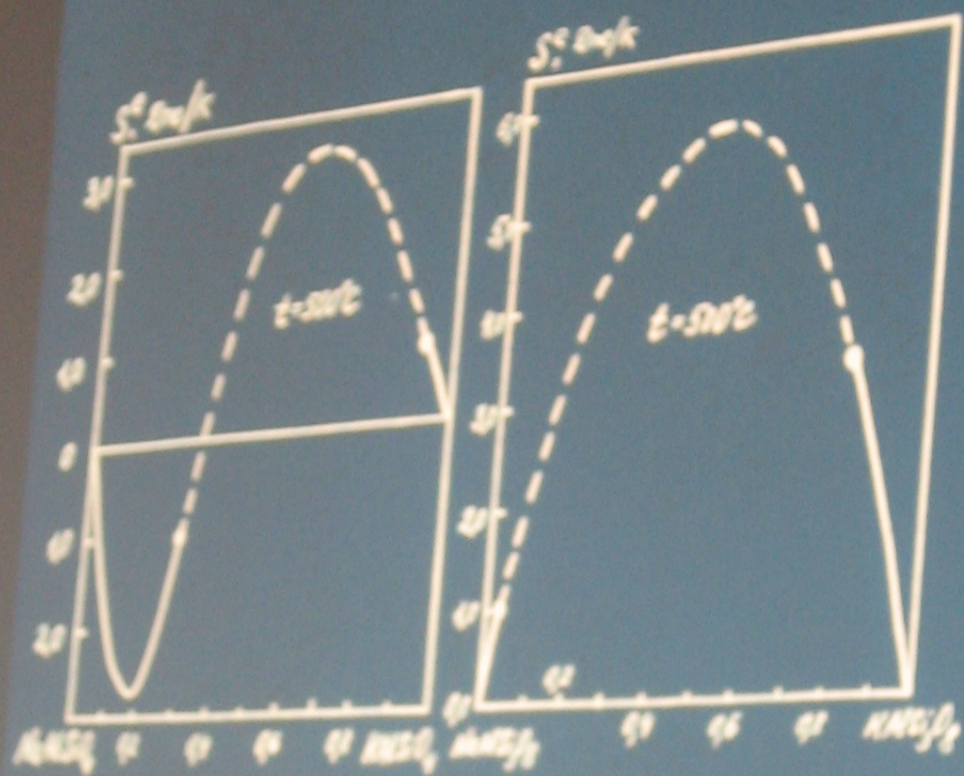


Рис.

Концентрационные зависимости
 кинетической интегральной полярной
 функции для перекисного и
 перекисного глицерина растворов.
 Пунктирные линии — неустойчивые
 области

Регулярные растворы

Это растворы, у которых отклонения от идеальности невелики (энтропия как у идеального раствора) и состояние раствора может быть описано функциями смешения простого вида:

$$S^e \approx 0; \quad S_i^e \approx 0$$

$$G^e \approx H^m; \quad G_i^e \approx H_i^m$$

Для регулярных растворов характерна симметричная форма концентрационных зависимостей G^e и V^e

Термодинамическая активность

$$G_i = \mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i,$$

где a_i — активность компонента в растворе или газовой смеси при данных T и P .

$a_i = x_i \gamma_i$, где γ_i — коэффициент активности.

В идеальной смеси или смеси идеальных газов

$$a_i = x_i P$$

Активности компонентов связаны с парциальными энергиями:

$$G_i^m = RT \ln a_i = RT (\ln x_i + \ln \gamma_i)$$

Термодинамическая активность

$$G_i = \mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i,$$

где a_i – активность компонента в растворе или газовой смеси при данных T и P .

$a_i = x_i \gamma_i$, где γ_i – коэффициент активности.

В идеальной смеси или смеси идеальных газов

$$a_i = x_i P$$

Активности компонентов связаны с парциальными энергиями:

$$G_i^m = RT \ln a_i = RT(\ln x_i + \ln \gamma_i)$$

$$G_i^e = RT \ln \gamma_i$$

$$G^e = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln \gamma_1)$$