

РАДИОХИМИЯ

УДК 536.777 + 519.24

**МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ
ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ЗОЛОТО – СЕРЕБРО**

Е. А. Солдатов

(кафедра радиохимии)

Предложенная методика обработки экспериментальных данных дает возможность надежно установить теоретический вид зависимости термодинамической активности от концентрации и температуры для любых бинарных растворов. Методика обработки реализуется в три этапа: 1) устранение из экспериментальных данных всех тривиальных зависимостей с использованием энергии взаимодействия; 2) устранение экспериментальных точек, явно выпадающих из гауссовского распределения отклонений от преобразованной зависимости; 3) определение значимых параметров энергии взаимодействия. Найдено, что для твердых растворов золото – серебро энергия взаимодействия g зависит от мольной доли x и температуры T .

Имеющиеся в литературе методики обработки экспериментальных данных, как правило, не дают возможности надежно сопоставлять термодинамические активности как по отдельным компонентам, так и по результатам разных авторов. Дело в том, что соответствующие формулы

содержат тривиальные зависимости, сильно маскирующие систематические погрешности опыта. Для анализа надежности температурно-концентрационной зависимости термодинамической активности a в бинарных растворах прежде всего необходимо убрать эти очевидные зависи-

мости. Так, из гиббсовой энергии нужно устранить энтропийную составляющую идеального раствора. Получится «избыточная» гиббсова энергия

$$\Delta G^{ex} = \Delta G + T\Delta S^{id}. \quad (1)$$

Эта операция нивелирует линейную концентрационную зависимость термодинамической активности. Затем следует ввести по удачной терминологии Мелвин-Хьюза [1] энергию взаимодействия атомов раствора

$$g = \Delta G^{ex}/x/(1-x). \quad (2)$$

Такой подход устраняет явную холмообразную форму зависимости гиббсовой энергии от мольной доли компонентов x .

Энергия взаимодействия содержит два слагаемых

$$g = h - Ts. \quad (3)$$

Очевидно, что h соответствует энтальпийной части, а s Ламсден [2] смело называет термической энтропией.

При переходе к парциальной гиббсовой энергии

$$\Delta G_x = \Delta G + (1-x)\partial\Delta G/\partial x, \quad (4)$$

с учетом (2) независимо от типа раствора возникает множитель $(1-x)^2$, относящийся к регулярным растворам. В итоге получается выражение для математической обработки экспериментальных данных

$$RT \ln(a/x)/(1-x)^2 = \partial(xg)/\partial x. \quad (5)$$

Левая часть уравнения вычисляется по экспериментальным данным. Для правой части необходимо взять теоретическое или эмпирическое выражение для g , зависящее от температуры и концентрации, и сделать вычисления в правой части формулы (5). Параметры этой части вычисляют методом наименьших квадратов. Эксперимент можно считать надежным, если по обоим компонентам выражение для g получается одинаковым, все коэффициенты значимы и не отличаются значительно друг от друга. При описанном выше устранении очевидных зависимостей экспериментальные точки,отяаженные систематическими погрешностями, дают слишком большие отклонения от расчетной линии, что резко увеличивает погрешность коэффициентов. Приходится проводить статистический анализ отклонений. Для этого отклонения располагают в порядке возрастания, считают накопленные частности, рассчитывают обратный интеграл Гаусса и строят его зависимость от величины отклонения. Затем отбрасывают самое большое отклонение и повторяют процедуру снова. Так делают до тех пор, пока упомянутая зависимость не будет значительно отличаться от прямой.

Тогда можно быть уверенным, что отклонения оставшихся точек соответствуют распределению Гаусса и являются чисто случайными.

В качестве примера была взята классическая система твердых растворов золото – серебро. Для таких растворов Ламсден [2] вывел формулу для энергии взаимодействия в виде полинома смешанных степеней (второй по концентрации и первой по температуре). Все найденные литературные данные обсчитывали на персональном компьютере по оригинальной программе. Для золота пригодны работы Ан. Н. Несмеянова [3] (по эффузии) и Хальтгрена [4]. Из шести работ по серебру надежной оказалась лишь работа Вагнера (исторически первая) [5], опубликованная в 1932 г.

В итоге для энергии взаимодействия была получена формула

$$g = h + h'x(\text{Ag}) - Ts, \quad (6)$$

причем члены второго порядка оказались незначимыми. Результаты расчетов и пересчитанные калориметрические данные Вайта [6] приведены в таблице.

Компонент	$-h$, кДж/моль	$-h'$, кДж/моль	$-s$, Дж/моль/град
Золото	17.5 ± 0.5	3.41 ± 0.17	5.7 ± 0.6
Серебро	18.5 ± 4.2	3.16 ± 1.16	7.5 ± 4.6
Серебро	16.7 ± 0.8	3.66 ± 1.41	калориметрия
Ср. взвешенное	17.0 ± 0.4	3.42 ± 0.11	6.0 ± 0.7

Хорошим подтверждением надежности служит соответствие энтальпийной части энергии взаимодействия калориметрическим данным по энтальпии образования

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т. 2. М., 1962. С. 689.
2. Ламсден Дж. Термодинамика сплавов. М., 1959. С. 365.
3. Несмеянов Ан.Н., Смахтин Л.А., Лебедев В.И. // ЖФХ, **33**, С. 342,
4. Hultgren R. Selected Values for Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N.Y., 1963.
5. Wagner C., Engelhardt Z. // J. Phys. Chem. 1932. **159**. P. 241.
6. White J.L., Orr R.L., Hultgren R. // Acta Metallurgica. 1957. **5**. P. 754.

Поступила в редакцию 14.05.98