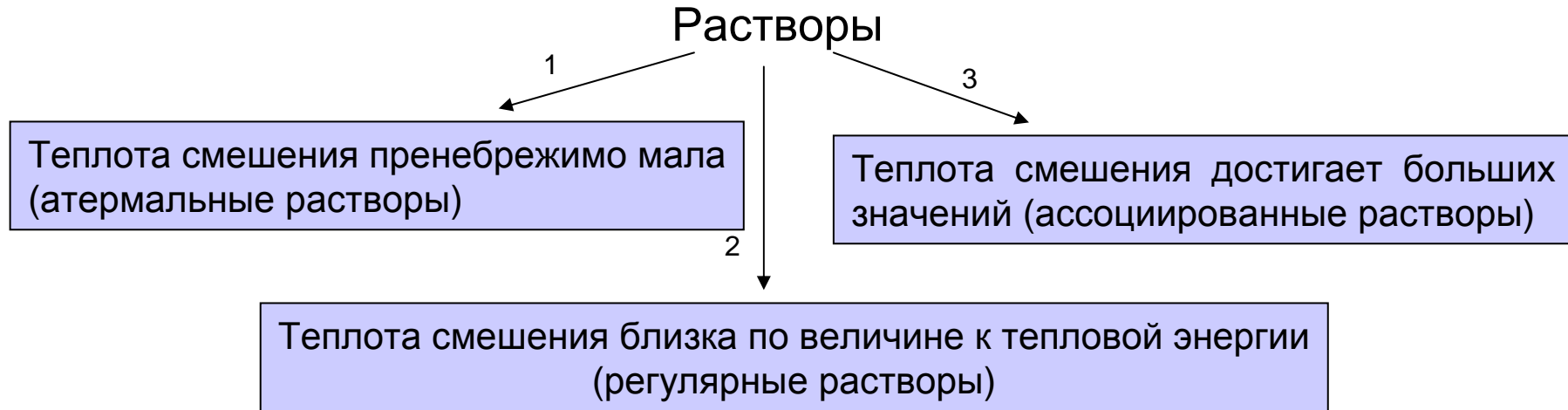




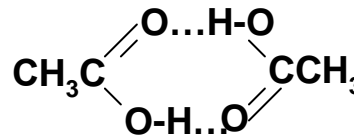
Модель ассоциированных растворов

Простакова В.А.
Лаборатория химической термодинамики
Химический факультет, МГУ

Класс ассоциированных растворов



Энергия такого взаимодействия в 10 раз больше тепловой



Подобная конфигурация очень устойчива

Ассоциированные молекулы – молекулы, вращательное и колебательное состояние которых изменились под действием соседних молекул

Модель ассоциированных растворов

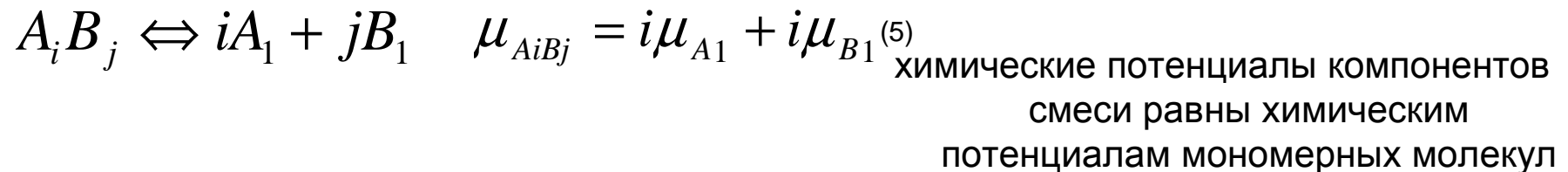
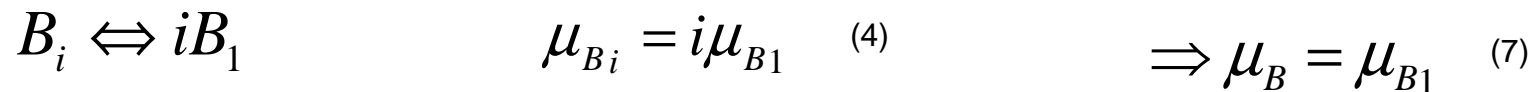
Применение: в случае образования в растворе комплексов и ассоциатов

В растворе частицы вида $A_i, B_i, A_i B_j$

$$n_A = \sum i n_{A_i} + \sum_i \sum_j i n_{A_i B_j} \quad (1)$$

$$n_B = \sum i n_{B_i} + \sum_i \sum_j j n_{A_i B_j} \quad (2)$$

Равновесия:



Из опыта: отклонения от идеальности в ассоциированных растворах велики, большая часть отклонений связана с образованием комплексов

Приближение: Модель идеального ассоциированного раствора

- В первом приближении система мономер-комплекс приблизительно идеальна
- Слабыми взаимодействиями мономер-ассоциат пренебрегаем, пренебрегаем различием в размерах комплексов и мономеров
- Сильные взаимодействия, приводящие к образованию ассоциатов, формально исключены из рассмотрения; их учитываем через константы равновесия реакций комплексообразования

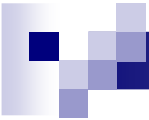
$$k_{AB} = \frac{x_{AB}}{x_A x_B} = k_{AB}^o \exp\left(\frac{\lambda_{AB}}{RT}\right)$$

λ_{AB} - разница между энергией связи в комплексе и взаимными энергиями связи мономеров.

$$\mu_{A1} = \mu_{A1}^0 + RT \ln x_{A1} = \mu_A^0 + RT \ln x_A \gamma_A \quad (8)$$

(следует из равенства химических потенциалов $\mu_A = \mu_{A1}$)

$$\mu_{B1} = \mu_{B1}^0 + RT \ln x_{B1} = \mu_B^0 + RT \ln x_B \gamma_B \quad (9)$$


$$\gamma_A = \frac{x_{A1}}{x_A} \exp\left(\frac{\mu_{A1}^0 - \mu_A^0}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B1}}{x_B} \exp\left(\frac{\mu_{B1}^0 - \mu_B^0}{RT}\right) \quad (11)$$

При $x_A \rightarrow 1$ $x_{A1} \rightarrow x_{A1}^0$ $\gamma_A \rightarrow 1$

Тогда $x_{A1}^0 = \exp\left[-\left(\frac{\mu_{A1}^0 - \mu_A^0}{RT}\right)\right]$ (12) $\gamma_A = \frac{1}{x_{A1}^0} \frac{x_{A1}}{x_A}$ (13) $\gamma_A^* = \frac{x_{A1}}{x_A}$

Как правило, $x_{A1}^0 = 1$ $\gamma_A = \frac{x_{A1}}{x_A}$ (14)

$$x_A \gamma_A = a_A = x_{A1} \quad (15)$$

В идеальных ассоциированных растворах активность компонента равна мольной доле не связанных в комплекс молекул!

Чем прочнее ассоциат, тем больше отклонения от идеального поведения!

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A1}^0} \beta_A \chi \quad (16)$$

χ - среднее число частиц на комплекс

$$\gamma_B = \frac{1}{x_{B1}^0} \beta_B \chi \quad (17)$$

β_A - доля мономерных молекул А (определяется эксперим.)

β_B - доля мономерных молекул В (определяется эксперим.)

1. Системы, в которых ассоциирован только один компонент

Виды ассоциации:

- ассоциация, приводящая в образованию одного сорта комплексных молекул (кислоты)
- процессы образования цепеобразных ассоциатов (спирты и фенолы)

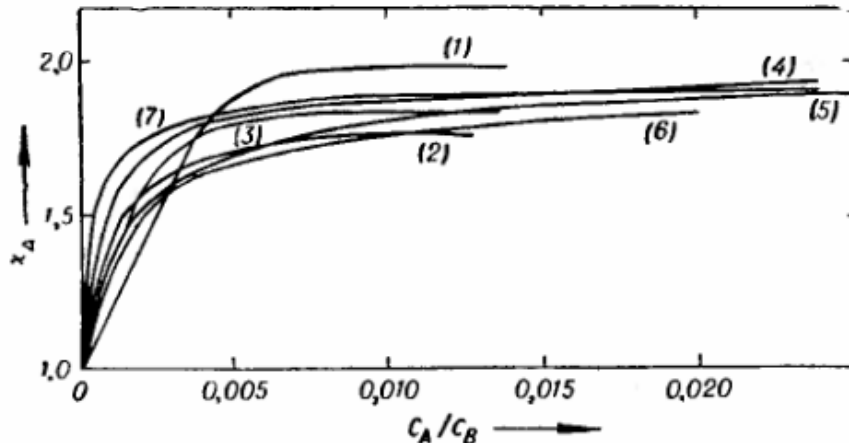


Рис. 26.4. Средняя степень ассоциации χ_A различных кислот в бензоле (по J. Pirotte. Memoire de licence, University of Brussels, 1947—1948).

1 — транс-коричная кислота; 2 — фенилпропионовая кислота;
3 — фенилуксусная кислота; 4 — циклогексанкарбоновая кислота;
5 — бензойная кислота; 6 — *o*-толуиловая кислота; 7 — *m*-толуиловая кислота.

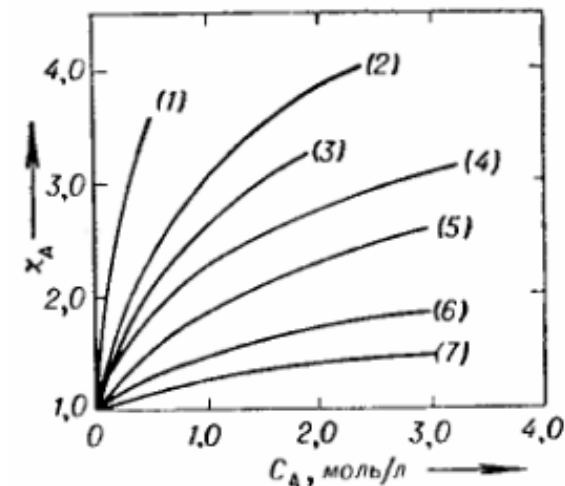


Рис. 26.5. Средняя степень ассоциации χ_A различных спиртов и фенолов (по R. Meske. Z. Electrochem., 52, 269 (1948).

1 — фенол в CCl_4 при -20°C ; 2 — метиловый спирт в CCl_4 при 20°C ;
3 — этиловый спирт в CCl_4 при 20°C ; 4 — фенол в CCl_4 при 20°C ;
5 — хлорфенол в CCl_4 при 20°C ;
6 — фенол в хлорбензоле при 20°C ;
7 — фенол в C_6H_6 при 20°C .

$$x_{B1}^0 = 1, \beta_B = 1 \quad \Rightarrow \gamma_B = \chi \quad \Rightarrow \gamma_B > 1$$

положительное отклонение от закона Рауля

Избыточная энергия Гиббса на примере системы $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$

$$g^E = g_{acc}^E + g_{ocm}^E \quad (19)$$

$$g_{ocm}^E = x_A RT \ln \gamma_A'' + x_B RT \ln \gamma_B'' \quad (20)$$

$$\ln \gamma_A'' = \alpha_2 x_B^2 + \alpha_3 x_B^3 \quad (21)$$

$$\ln \gamma_B'' = (\alpha_2 + 3/2\alpha_3)x_A^2 - \alpha_3 x_A^3 \quad (22)$$

$$g_{ocm}^E = RT x_A x_B [\alpha_2 + 1/2\alpha_3(1 + x_B)] \quad (23)$$

$$\ln(\gamma_A^* / \gamma_B^*) = \ln \beta - (2\alpha_2 + 3\alpha_3)x_A + 3/2\alpha_2 x_A^2 \quad (25)$$

Если значения γ_A^* / γ_B^* и β_A известны из опыта, то можно определить α_2 и α_3

Большая часть избыточной энергии Гиббса обусловлена ассоциацией, остаточный вклад связан с дисперсионными силами

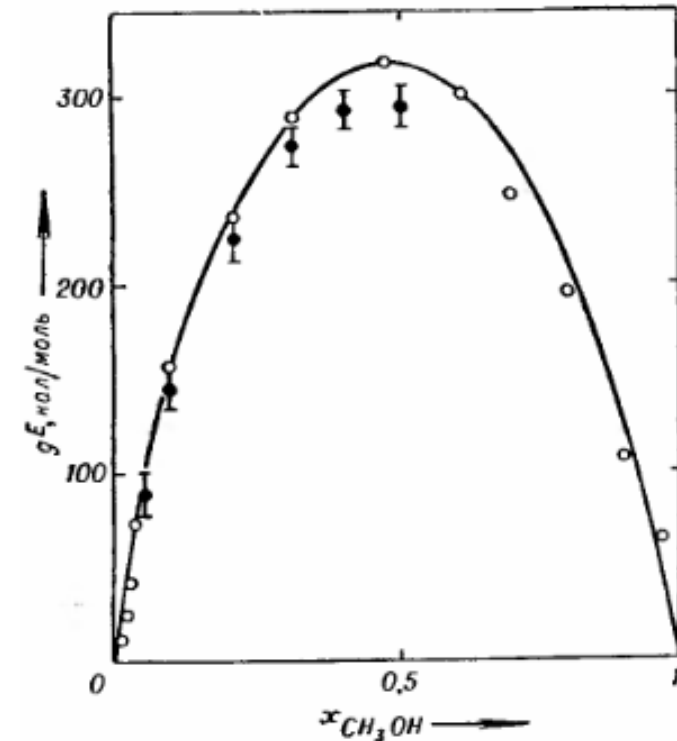


Рис. 26.2. Избыточная свободная энергия в системе метиловый спирт—четырёххлористый углерод.

○ — g^E ; ● — g_{acc}^E .

2. Системы, в которых единственным видом ассоциации является образование группировок вида АВ (модель типа A_1+B_1+AB)

$$x_{A1}^0 = x_{B1}^0 = 1$$

$$\gamma_A = \beta_A \chi_{AB} \quad (26)$$

$$\gamma_B = \beta_B \chi_{AB} \quad (27)$$

При сильном взаимодействии между компонентами $\beta_A \rightarrow 0 \beta_B \rightarrow 0$

$\gamma_A \rightarrow 0 \gamma_B \rightarrow 0$ отрицательное отклонение от закона Рауля

Сложная задача при применении модели ассоциированных растворов: определение состава и числа ассоциатов

Для жидких металлических систем состав ассоциатов соответствует составу соединений в твердой фазе (тех, что плавятся конгруэнтно)

Тип A_1+B_1+AB . Определение $K_{\text{равн}}$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_{A1}}{n_{A1} + n_{B1} + 2n_{AB}} \quad (28)$$

$$x_{A1} + x_{B1} + x_{AB} = 1$$

$$x_{A1} = \frac{n_{A1}}{n_{A1} + n_{B1} + n_{AB}} \quad (29)$$

$$x_A = \frac{x_{A1} + x_{AB}}{1 + x_{AB}} \quad x_B = \frac{x_{B1} + x_{AB}}{1 + x_{AB}}$$

$$x_{B1} = \frac{n_{B1}}{n_{A1} + n_{B1} + n_{AB}} \quad (30)$$

$$x_{A1} = x_A - x_A x_{AB} = x_A (1 + x_{AB}) - x_{AB} \quad (32)$$

$$x_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_{A1} + n_{B1} + n_{AB}} \quad (31)$$

$$x_{B1} = x_B - x_B x_{AB} = x_B (1 + x_{AB}) - x_{AB} \quad (33)$$

$$K = \frac{x_{AB}}{x_{A1} x_{B1}} = \frac{x_{AB}}{x_A x_B (1 + x_{AB})^2 - x_{AB}} \quad (34)$$

Если K известна, то для заданных значений x_A и x_B можно найти x_{AB} , а затем и x_{A1} и x_{B1} (а с ними, и активности компонентов по модели идеальн. ассоциирован. растворов)

Определение K из экспериментальных данных:

По данным о предельном коэффициенте активности одного из компонентов $x_A \rightarrow 0$

$$\gamma_A^\infty = 1/(1 + K)$$

Тип A_1+B_1+AB . Определение концентрационной зависимости термодинамических функций

Избыточная энергия Гиббса:

$$\Delta G^{изб} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) = RT \left[x_A \ln \left(1 - \frac{x_B}{x_A} x_{AB} \right) + x_B \ln \left(1 - \frac{x_A}{x_B} x_{AB} \right) \right] \quad (35) \text{ из (32) и (33)}$$

Энтальпия смешения реакции, отнесенная к 1 молю исходного раствора (фактически теплота образования или диссоциации комплексов):

$$\Delta H = (H_2 - H_1) / (n_A + n_B) \quad \begin{array}{l} H_2 - \text{энтальпия идеального ассоциированного раствора} \\ H_1 - \text{энтальпия исходной смеси} \end{array}$$

$$\Delta H = \Delta H_{AB}^o \frac{x_{AB}}{1 + x_{AB}} \quad \Delta H_{AB}^o - \text{изменение энтальпии при образовании ассоциата из чистых компонентов}$$

Энтропию смешения определяют из общего соотношения:

$$\Delta S = \Delta S^{ид} + \Delta S^{изб} = \Delta S^{ид} + (\Delta H - \Delta G^{изб}) / T$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \begin{array}{l} \Delta S_1 - \text{изменение энтропии при образовании комплекса} \\ \quad \text{(уменьшение числа возможных способов ориентации)} \end{array}$$

ΔS_2 - конфигурационная составляющая

$$\Delta S_2 = - \frac{R}{n_A + n_B} (n_{A1} \ln x_{A1} + n_{B1} \ln x_{B1} + n_{AB} \ln x_{AB})$$

Тип A_1+B_1+AB . Применение данного типа на примере систем Na-Tl, K-Pb (системы с одним конгруэнтно плавящимся соединением) и к др. системам

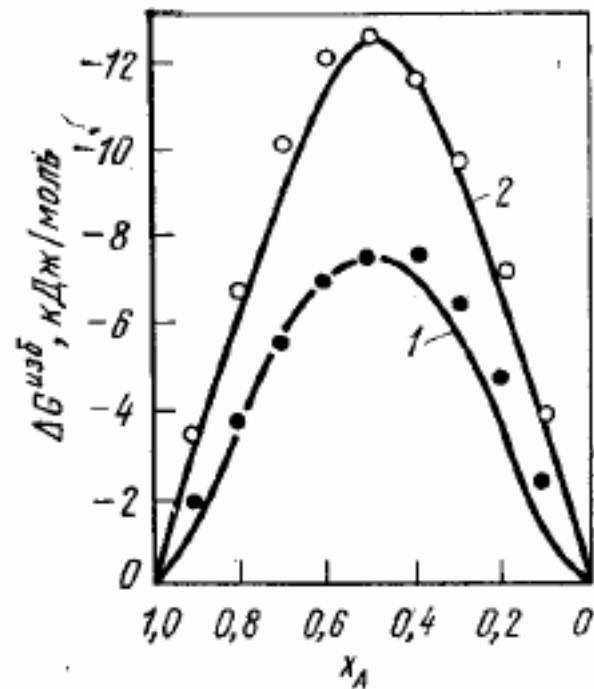


Рис. 37. Зависимость $\Delta G^{\text{изб}}$ от состава систем:
 1 — Na—Tl при 800 К; 2 — K—Pb при 873 К; кривые — расчет по модели ассоциированных растворов; точки — экспериментальные данные

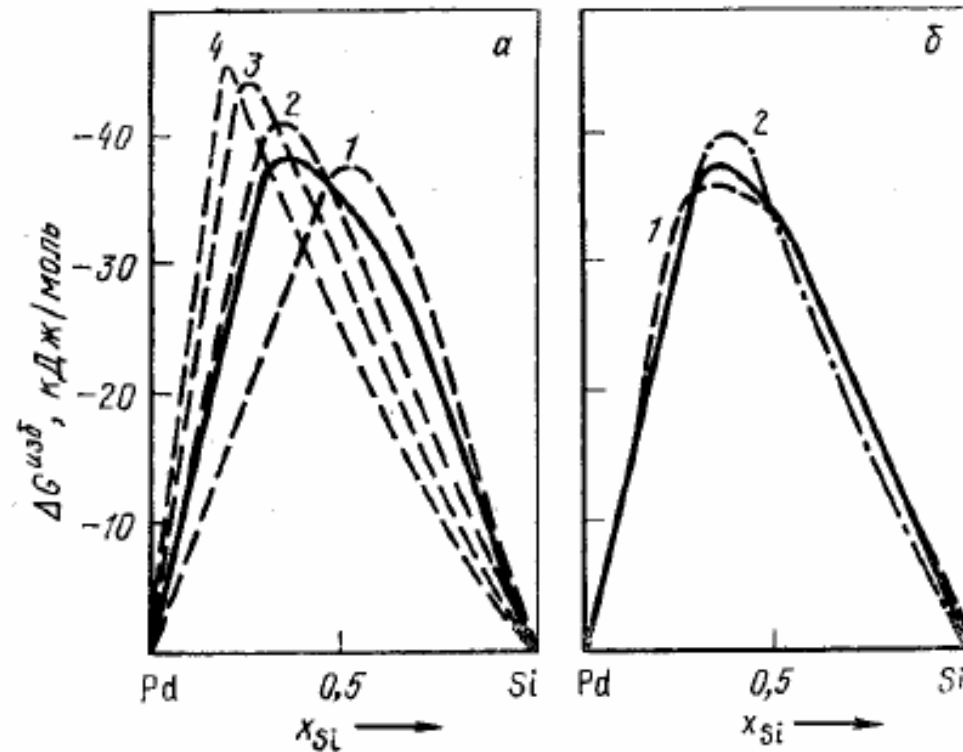


Рис. 38. Применение модели ассоциированного раствора к жидким сплавам системы Pd—Si при 1830 К. Сплошные линии — экспериментальные данные:

а — модели с одним ассоциатом $\text{Pd}+\text{Si}+\text{Pd}_n\text{Si}$; n соответствует номеру кривой; б — модели с двумя ассоциатами:
 1 — $\text{Pd}+\text{Si}+\text{PdSi}+\text{Pd}_3\text{Si}$; 2 — $\text{Pd}+\text{Si}+\text{PdSi}+\text{Pd}_2\text{Si}$

Табл. 1. Состав соединений согласно фазовой диаграмме и состав ассоциатов по данным Васаи и Мукаи (1982г.)

Система А-В	Интерметаллические соединения на фазовой диаграмме	Состав ассоциатов	Т, К
Ag-Al	A_3B, A_2B	A_3B, A_2B, AB	1273
Ag-In	A_3B, A_2B, AB_2	A_3B, A_2B	1100
Au-Cu	A_3B, AB, AB_3	A_3B, AB, AB_3	1550
Au-Zn	$A_3B, A_5B_3, AB, AB_2, AB_3, AB_8$	A_3B, AB, AB_2, AB_3	1080
Bi-In	AB, AB_2, A_2B_3	AB, AB_2	900
Cd-Hg	A_2B, AB_2	A_2B, AB_2	600
Cd-Mg	A_3B, AB, AB_2	A_3B, AB, AB_2	923
Cd-Sb	AB, A_3B_2	AB, A_3B_2	773
Cu-Mg	A_2B, AB_2	A_2B, AB_2	1073
Cu-Sb	A_3B, A_2B	A_3B, A_2B, AB	1190
Cu-Sn	$A_{31}B_8, A_{20}B_6, A_3B, A_6B_5$	A_3B, AB	1400
Fe-Si	$A_3B, A_2B, A_5B_3, AB, AB_2$	$A_3B, A_2B, A_3B_2, AB, AB_2$	1873
Ga-Mg	$A_2B, A_5B_2, AB, AB_2, A_2B_5$	A_2B, AB, AB_2	923
Mg-Pb	A_2B	A_2B, AB	973
Mg-Sn	A_2B	A_2B, AB	1073
Na-Sn	$A_{15}B_4, A_3B, A_2B, A_4B_3, AB, AB_2, AB_3, AB_4, AB_6$	A_2B, AB	773
Pb-Pt	A_4B, AB, AB_3	A_4B, AB, AB_3	1273
Sb-Sn	AB	AB	905
Sb-Zn	AB, A_3B_4, A_2B_3	A_2B, A_2B_3	850

полное соответствие

требуется добавить АВ

Ступенчатая диссоциация





Преимущества модели ассоциированных растворов

- Модель отличается наглядностью
- Отражает объективное существование в расплавах равновесия между ассоциатами и чистыми компонентами
- Имеет относительно простой математический аппарат

Целесообразно применение модели для описания концентрационной зависимости термодинамических функций систем с **сильным взаимодействием** между компонентами, особенно, когда число различных ассоциатов **минимально**

Применение модели ассоциированных растворов: система Sb-Ga-Al

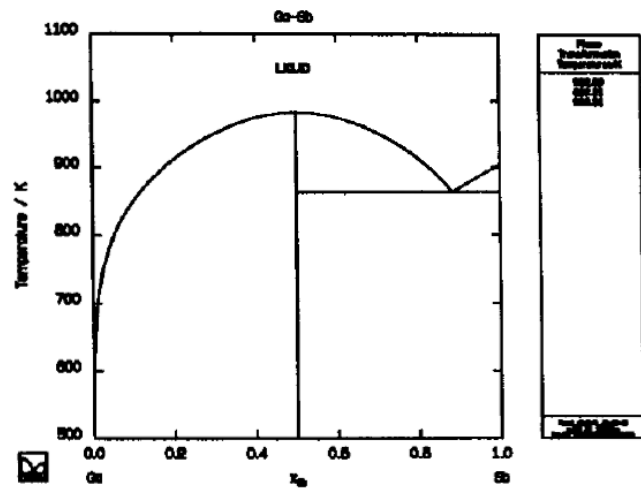


Figure 1
Assessed Ga-Sb Phase Diagram[6]

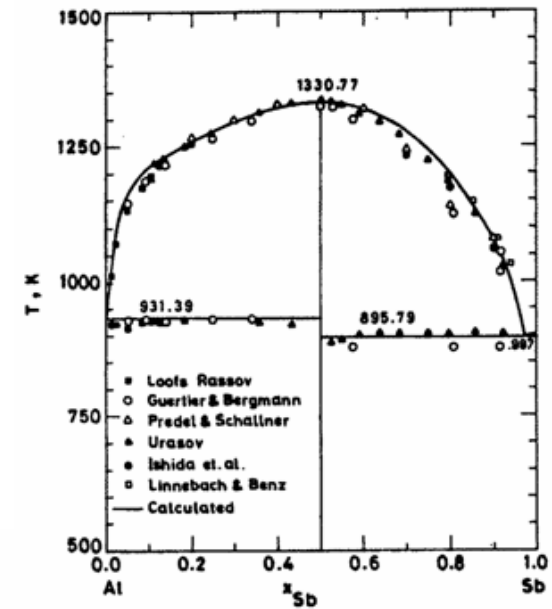


Fig.4 Calculated and experimental Al-Sb phase diagram.

Ga-Sb, Al-Sb – системы с одним конгруэнтно плавящимся соединением
Ga-Al – система с простой эвтектикой

Применение модели ассоциированных растворов: система Sb-Ga-Al, построение фазовых диаграмм в TernApi

%{

Sb-Ga-Al Ternary Phase Diagram

References:

[1] Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Editor in Chief: W.Martienssen. Group IV: Physical Chemistry

V.11. Ternary Alloy Systems. Subvolume C. Part 1.)

[2] Osamura, K., Nakajima, K., Murakami, Y., "Experiments and Calculation of the Al-Ga-Sb Ternary Phase Diagram", J. Electrochem. Soc., 126, 1992-1997 (1979)

%}

T = 850+273.15;

cal = 4.184;

form = {'Sb','Ga','Al'};

%{ Part 1. Ternary system, liquid phase %}

wAl_Ga = 1300*cal;

wSb_Al = -600*cal;

wSb_AlSb = -31573*cal;

wAl_AlSb = -2326*cal;

wGa_Sb = -500*cal;

wSb_GaSb = -5812*cal;

wGa_GaSb = -9812*cal;

kAlSb = 0.0045;

kGaSb = 0.094;

wGa_AlSb = -10000*cal;

wGaSb_AlSb = 29.0*cal;

wAl_GaSb = -2000*cal;

A = kGaSb*(wAl_GaSb + wGa_Sb - wAl_Ga - wSb_Al) + kAlSb*(wGa_AlSb + wSb_Al - wAl_Ga - wGa_Sb);

```

g1 = @(x1,x2,x3) x1.*[(1-x1).*x2.*wGa_Sb-x2.*x3.*wAl_Ga+x3.*(1-x1).*wSb_Al+...
(1-2*x1).*x2.*x3.*A+[-x2.*(1-x1).*wGa_Sb+2*x1.*x2.*(1-x1).*wSb_GaSb+x2.^2.*(1-2*x1).*wGa_GaSb]*kGaSb+...
[-x3.*(1-x1).*wSb_Al+2*x1.*x3.*(1-x1).*wSb_AlSb+x3.^2.*(1-2*x1).*wAl_AlSb]*kAlSb];

```

```

g2 = @(x1,x2,x3) x2.*[-x1.*(1-x2).*wGa_Sb+(1-x2).*x3.*wAl_Ga-x1.*x3.*wSb_Al+x1.*(1-2*x2).*x3.*A+...
[-x1.*(1-x2).*wGa_Sb+x1.^2.*(1-2*x2).*wSb_GaSb+2*x1.*x2.*(1-x2).*wGa_GaSb]*kGaSb+...
[x1.*x3.*wSb_Al-2*x1.^2.*x3.*wSb_AlSb-2*x1.*x3.^2.*wAl_AlSb]*kAlSb];

```

```

g3 = @(x1,x2,x3) x3.*[x1.*x2.*wGa_Sb+x2.*(1-x3).*wAl_Ga+x1.*(1-x3).*wSb_Al+x1.*x2.*(1-2*x3).*A+...
[x1.*x2.*wGa_Sb-2*x1.^2.*x2.*wSb_GaSb-2*x1.*x2.^2.*wGa_GaSb]*kGaSb+...
[-x1.*(1-x3).*wSb_Al+x1.^2.*(1-2*x3).*wSb_AlSb+2*x1.*x3.*(1-x3).*wAl_AlSb]*kAlSb];

```

```

gex_f = @(x1,x2,x3) (g1(x1,x2,x3)+g2(x1,x2,x3)+g3(x1,x2,x3));

```

```

G = gex_f(x1,x2,x3)-T*Sid;

```

```

reg = ones(size(G));

```

```

%{ Part 2. Quasibinary line with solid phases %}

```

```

g_s = @(x_) (x_.*(-41240.5-1.3941*T+1.8426*T*log(T)-(5589.82-18.4529*T)-(19874-21.9868*T))+...
(1-x_).*(-47647.056-36.65184*T+6.4977*T*log(T)-(10792-11.56*T)-(19874-21.9868*T))+...
x_.*wGaSb_AlSb.*(1-x_).^2+(1-x_).*wGaSb_AlSb.*x_.^2+R*T*(x_.*log(x_)+(1-x_).*log(1-x_)))^0.5;
[G,reg] = Gcat_qbin(x2,x3,G,reg,[0,0.5],[0.5,0],g_s);

```

```

%{ Part 3. Adding solid phases %}

```

```

Gs_Sb = -19874+21.9868*T;

```

```

Gs_Ga = -5589.82+18.4529*T;

```

```

Gs_Al = -10792+11.56*T;

```

```

[G,reg] = Gcat_c(x2,x3,G,reg,[0,0,Gs_Sb],2);

```

```

[G,reg] = Gcat_c(x2,x3,G,reg,[1,0,Gs_Ga],3);

```

```

[G,reg] = Gcat_c(x2,x3,G,reg,[0,1,Gs_Al],4);

```

```

phases = {'L','\alpha','Sb_s','Ga_s','Al_s'};

```


Phase diagram of Al - Ga - Sb system

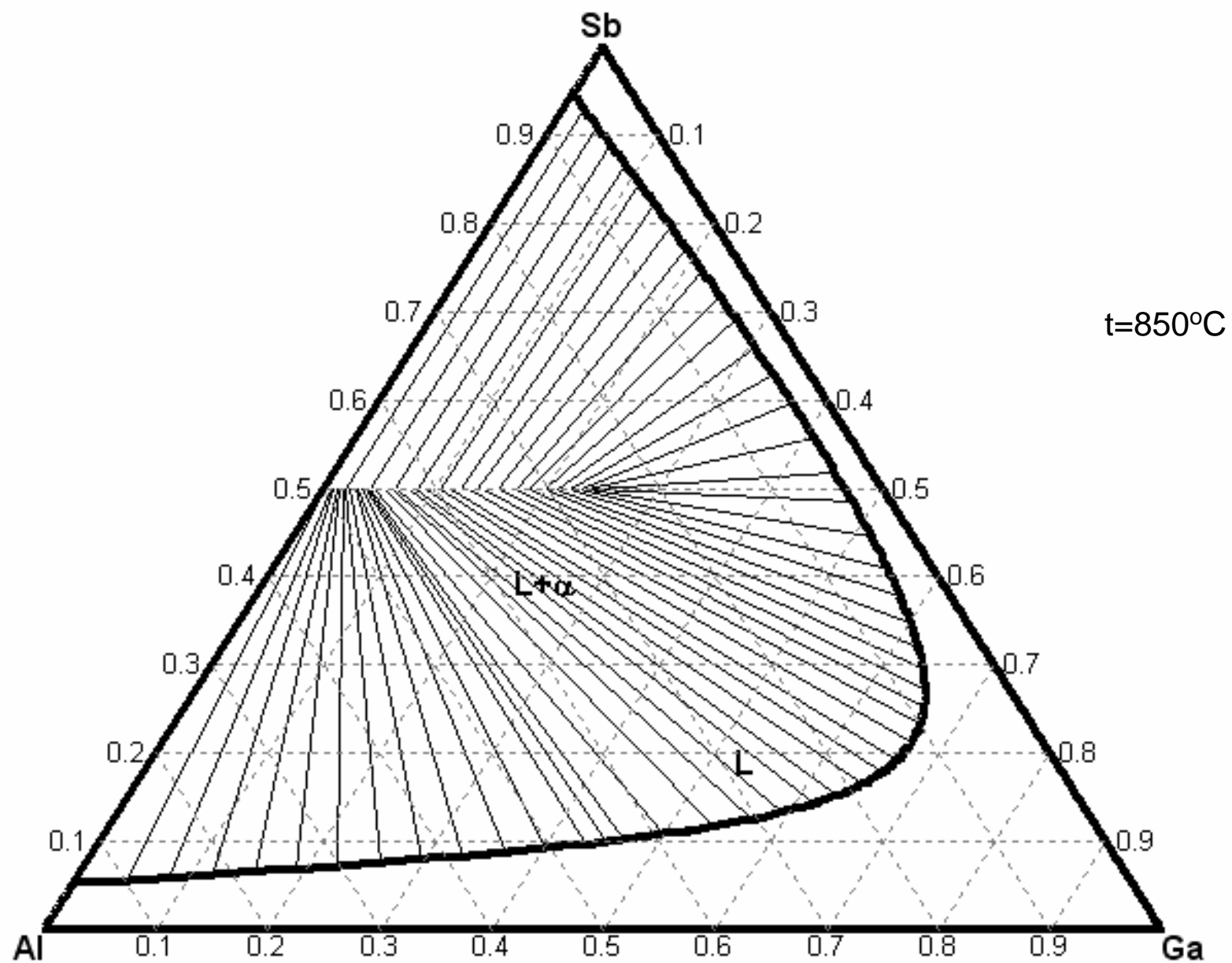
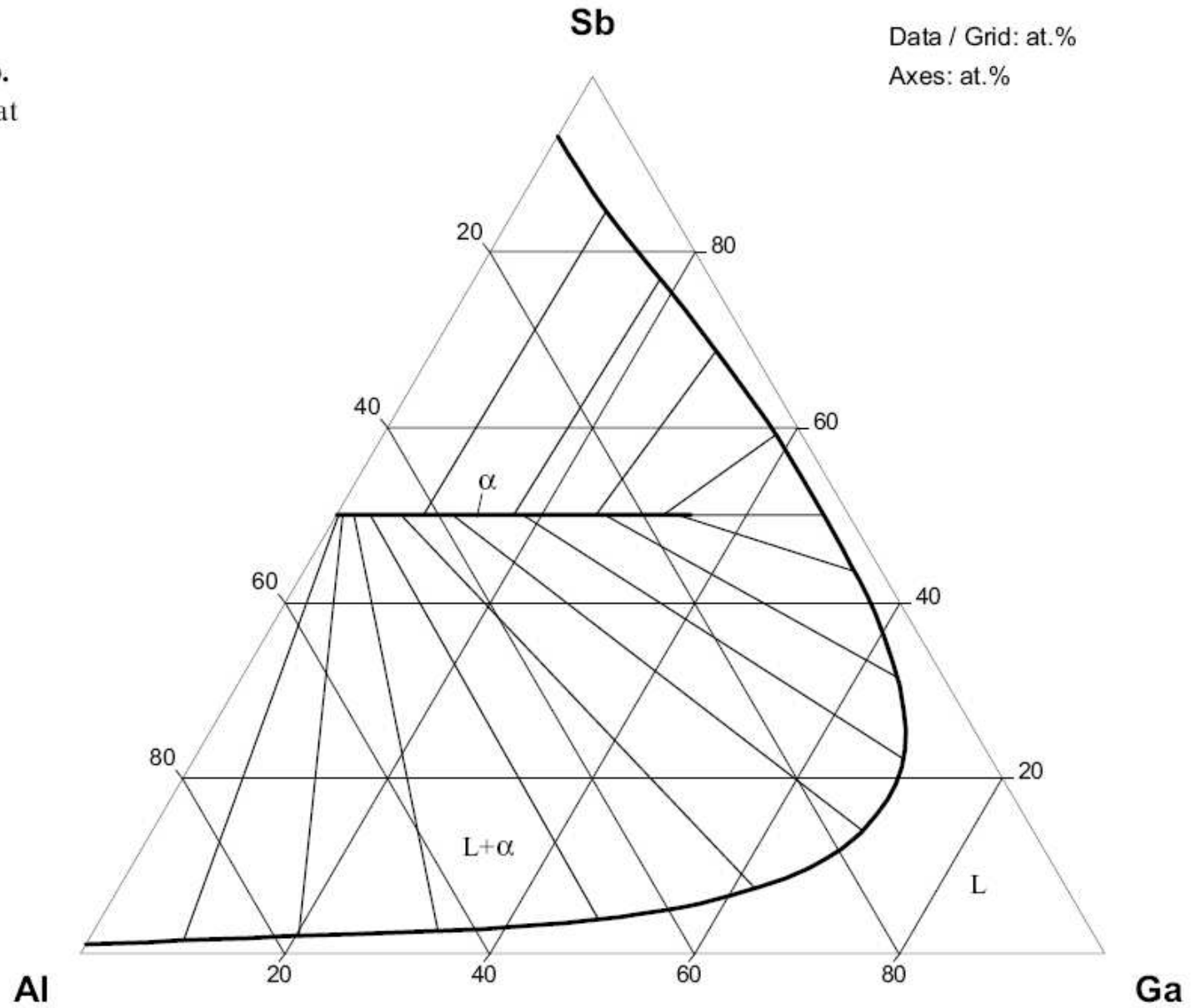


Fig. 8: Al-Ga-Sb.
Isothermal section at
850°C



Phase diagram of Al - Ga - Sb system

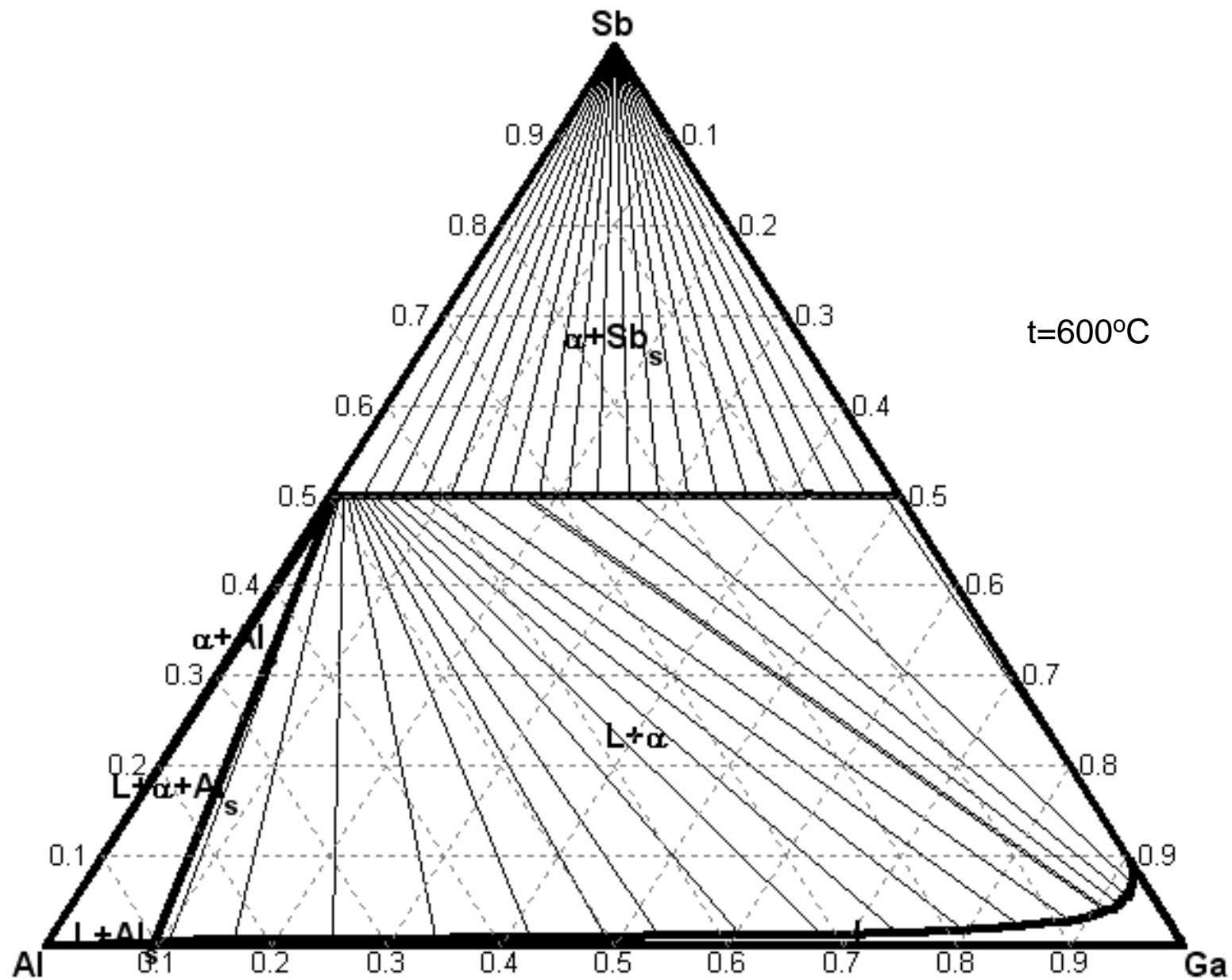


Fig. 9: Al-Ga-Sb.
 Isothermal section at
 600°C

