

УДК 541.11

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ В РАСТВОРАХ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

Бердников В.И.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)

Гудим Ю.А.^{1,2}, д.т.н., профессор, зам. директора

ООО ПК «Технология металлов» (kontakt-ru@technologiya-metallor.com)

¹ ООО Промышленная компания «Технология металлов»

(454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

² Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Для идентификации ассоциатов в бинарном металлическом растворе с положительными отклонениями от закона Рауля использовался вариант модели идеальных ассоциированных растворов, учитывающий самоассоциацию только одного компонента раствора. Кроме того, при определении химического равновесия компонентов по закону действующих масс использовались не относительные, а абсолютные характеристики масс. Это позволило в конечном итоге определять не эмпирические константы комплексообразования ассоциатов, а имеющие ясный физический смысл константы химического равновесия между ассоциатами и мономерами раствора. Однако такой прием потребовал введения в расчет дополнительной расчетной характеристики – суммы молей всех химических соединений в растворе. Было установлено, что эта величина численно равна обратной величине коэффициента активности неассоциированного компонента раствора. Возможность независимого определения подобной характеристики позволила заметно упростить исходную систему расчетных уравнений, т. е. исключить уравнение нормировки мольного состава раствора, сохранив лишь два уравнения материального баланса компонентов раствора. Полученный расчетный алгоритм позволил решать численным методом как «обратную» задачу (определение порядка и термодинамических свойств самоассоциата по опытным данным), так и «прямую» задачу (определение активностей компонентов раствора в соответствие с их термодинамическими свойствами). Справочная информация о термодинамических свойствах самоассоциатов в настоящее время практически отсутствует, поэтому решение прямой задачи пока будет полезным лишь для проверки результатов решения обратной задачи. Выполнена идентификация ассоциатов для одиннадцати бинарных сплавов, содержащих хром или медь, т. е. химических элементов, наиболее склонных к самоассоциации. Установлено, что каждый из упомянутых элементов может образовывать ассоциаты различных порядков величиной от трех до шестнадцати. Для сплавов, образующих ассоциаты с невысоким порядком (менее десяти), расчетная энергия образования ассоциата, приходящаяся на одну химическую связь, составила около 15 кДж/моль. Полная расчетная энергия образования ассоциатов для сплавов с высоким порядком ассоциатов (более десяти) составила около 360 кДж/моль. Отмечается, что концентрационная зависимость порядка ассоциации была не совсем стабильной и имела тенденцию к возрастанию при малых концентрациях ассоциируемого компонента. Тем не менее, абсолютная погрешность аппроксимации изотерм активностей анализируемых сплавов по принятой расчетной модели оставалась малой и находилась в пределах 0,004 – 0,025.

Ключевые слова: бинарный металлический раствор, модель идеальных ассоциированных растворов, положительные отклонения от закона Рауля, самоассоциация, порядок ассоциатов, сплавы с хромом и медью, энергия образования ассоциатов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-241-246

В многочисленных исследованиях, например в работах [1 – 6], было показано, что термодинамическая модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1] может использоваться для моделирования жидких бинарных систем с положительными отклонениями от закона Рауля при условии наличия в растворе $A-B$ самоассоциатов (кластеров) типа A_q или B_q , где q – число атомов в ассоциате (порядок ассоциата). Однако применение этой модели на практике осложнялось тем, что в существующих базах данных, таких как [7 – 9], полностью отсутствовала информация о термодинамических свойствах подобных химических соединений. Предпринималась попытка рассчитать термодинамические характеристики самоассоциатов нескольких щелочных металлов [10, 11], однако их использование в последующем компьютерном моделировании [12] не позволило сделать определенные

выводы. Поэтому представляется более перспективным другой подход к решению возникшей проблемы – определять числа и типы самоассоциатов, а также их термодинамические свойства, исходя непосредственно из результатов экспериментальных определений активностей компонентов в бинарных металлургических сплавах.

Ранее в работах [13, 14] традиционно считалось, что химическое равновесие между ассоциатами и мономерами в растворе осуществляется в соответствии с формулами

$$k_A = \frac{x_{A_p}}{x_A^p}; \quad k_B = \frac{x_{B_q}}{x_B^q}, \quad (1)$$

где k_i – эмпирические коэффициенты комплексообразования ассоциатов; x_i – мольные доли ассоциатов и мономеров в растворе.

Однако в правых частях уравнений закона действующих масс (1) должны указываться не относительные, а абсолютные величины масс:

$$K_A = \frac{v_{A_p}}{v_A^p}; K_B = \frac{v_{B_q}}{v_B^q}, \quad (2)$$

где K_i – коэффициенты химического равновесия при образовании ассоциатов из мономеров по реакциям $pA = A_p$, $qB = B_q$; v_i – количество молей соответствующих компонентов. Коэффициенты K_i , в отличие от коэффициентов k_i , имеют более ясный физический смысл, что позволяет более обоснованно применять нижеприведенное уравнение (12).

Работоспособный алгоритм, полностью учитывающий условия (2), получить не удалось. Но вполне удовлетворительные решения были получены при условии, что в исследуемых системах образуется только один тип ассоциатов – B_q . Достоверных критериев для определения того, какой из двух компонентов раствора образует самоассоциаты, нет. Поэтому для первичного анализа использовали системы, содержащие хром и медь, т. е. компоненты, наиболее склонные к самоассоциации. В связи с этим возник вопрос – как поступать с системами Fe–Cr и Cu–Cr, являющимися по данным работы [15] абсолютно «симметричными» относительно компонентов A и B . Дополнительная проверка этих данных по соотношению Гиббса-Дюгема выявила слабую асимметрию систем, что позволило корректно обработать справочную информацию.

Таким образом, по аналогии с методикой [14] можно сформулировать три расчетных уравнения – уравнение нормировки состава системы и два уравнения баланса масс компонентов:

$$v_A + v_B + v_{B_q} = v; \quad (3.1)$$

$$v_A = X_A; \quad (3.2)$$

$$v_B + qv_{B_q} = X_B, \quad (3.3)$$

где v – общее число молей в системе; X_i – балансовые содержания компонентов в системе (в молях).

Система уравнений (3) с учетом определения константы равновесия K_B по соответствующему уравнению (2), а также с учетом определения относительных концентраций $x_A = v_A/v$, $x_B = v_B/v$ и дополнительного нормировочного условия $X_A + X_B = 1$ получит вид:

$$x_A v + x_B v + K_B x_B^q v^q = v; \quad (4.1)$$

$$x_A v = 1 - X_B; \quad (4.2)$$

$$x_B v + qK_B x_B^q v^q = X_B. \quad (4.3)$$

Образующийся ассоциат B_q имеет максимальную концентрацию m при максимальной концентрации ком-

понента B в точке $X_B = 1$. Следовательно концентрация мономера B при $X_B = 1$ будет равна $x_B = 1 - m$. Но термодинамическая активность мономера a_B в этой точке все равно принимается равной единице (стандартное состояние). Поэтому переход от относительных концентраций мономеров к их активностям будет осуществляться по формулам

$$x_A = a_A; x_B = a_B(1 - m), \quad (5)$$

т. е. не так, как в системах с отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Выражение величины константы химического равновесия в точке $X_B = 1$ будет следующее:

$$K_B = \frac{v_{B_q}}{v_B^q} = \frac{x_{B_q} v}{x_B^q v^q} = \frac{m}{(1 - m)^q v^{q-1}}. \quad (6)$$

Константа равновесия K_B должна сохранять свою величину в каждой точке концентрационного интервала $X_B = 0 \dots 1$. Поэтому число молей ассоциатов при любых концентрациях X_B определится выражением

$$v_{B_q} = \frac{m}{(1 - m)^q v^{q-1}} a_B^q (1 - m)^q v^q = m a_B^q v. \quad (7)$$

Исходя из этого, расчетная система уравнений преобразуется к виду

$$a_A + a_B(1 - m) + m a_B^q = 1; \quad (8.1)$$

$$a_A = (1 - X_B) v^{-1}; \quad (8.2)$$

$$a_B(1 - m) + q m a_B^q = X_B v^{-1}. \quad (8.3)$$

Уравнение (8.2) демонстрирует следующий факт:

$$v = \frac{1}{\gamma_A}, \quad (9)$$

т. е. характеристика ассоциированного раствора v оказалась величиной, обратной коэффициенту активности неассоциированного компонента раствора, что может быть объяснено его неявной зависимостью по соотношению Гиббса-Дюгема с ассоциированным компонентом раствора.

Поскольку параметр v может быть определен независимым методом, то его можно исключить из системы уравнений (8), сократив порядок системы до двух:

$$a_A + a_B(1 - m) + m a_B^q = 1; \quad (10.1)$$

$$a_B(1 - m) + q m a_B^q = \frac{a_A X_B}{1 - X_B}. \quad (10.2)$$

Система уравнений (10) позволяет численным методом решать два типа задач:

– «прямая» задача, определение величин a_A и a_B по заданным значениям X_B и усредненным значениям параметров \bar{q} и \bar{m} ;

– «обратная» задача, определение величины параметров \bar{m} , \bar{q} по опытным данным $(a_A, a_B) = f(X_B)$.

Справочная информация, необходимая для прогнозирования термодинамических свойств систем с положительными отклонениями от закона Рауля, в настоящее время отсутствует. Поэтому прямая задача реализуется лишь для проверки результатов вычислений, выполненных при выполнении обратной задачи. Оценку погрешности аппроксимации опытных данных по этой модели удобно оценивать величиной средней абсолютной погрешности

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |a_{e, \text{расчет}} - a_{e, \text{опыт}}|}{n}, \quad (11)$$

где $a_e = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность раствора; n – число измерений.

При удовлетворительных результатах аппроксимации определяется константа равновесия по формуле (6) и соответствующая величина энергии Гиббса

$$\Delta G_B = -2,306 RT \lg K_B, \quad (12)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

В табл. 1 приводятся результаты подобных расчетов по одиннадцати системам, содержащим хром или медь. Вариация средних величин порядка ассоциатов \bar{q} была большой (от 3 до 17), вариация параметра \bar{m} – значи-

тельно меньше (от 0,53 до 0,85). Для сплавов с невысокой величиной \bar{q} вычисленные значения энергии Гиббса определенно коррелируют со значениями порядка ассоциатов (рис. 1). Можно считать, что энергия Гиббса, приходящаяся на одну химическую связь $\frac{-\Delta G_B}{\bar{q} - 1}$,

имеет величину порядка -15 кДж/моль. Эта величина совпадает со значением энергии образования самоассоциатов из атомов меди $E_{\text{acc}} = 15,1$ кДж/моль, указанном в работе [19]. Для сплавов с высокой величиной \bar{q} полная энергия Гиббса получила постоянное значение порядка -360 кДж/моль.

Представляет интерес рассмотреть также характер концентрационных зависимостей $(q, m) = f(X_B)$ в сплавах. В табл. 2 и на рис. 2 отображены результаты расчета термодинамических свойств системы Ni–Cu при 1873 К по данным работы [16]. Значение параметра v при концентрации $X_{\text{Cu}} = 1$ определялось, как это следует из уравнений (8.3) и (9), по формуле

$$v(1) = \frac{1}{\gamma_{\text{Ni}}(1)} = \frac{1}{1 - m + qm}. \quad (12)$$

Очевидно, что при возрастании концентрации меди в растворе параметр m изменяется мало, а параметр q имеет тенденцию к возрастанию своей величины. Тем не менее, расчет активностей компонентов по усредненным значениям параметров \bar{q} и \bar{m} осуществляется с приемлемой точностью ($\delta = 0,006$). Такой же характер носят указанные зависимости и для других сплавов.

С целью уточнения характера концентрационных зависимостей параметров q и m выполнили усреднение результатов вычислений по всем одиннадцати ис-

Таблица 1

Расчетные характеристики ассоциатов в хром- и медьсодержащих системах

Table 1. Calculated characteristics of associates in chrome and copper containing systems

| Номер | Система | T, К | Источник | Ассоциат | Характеристики ассоциатов | | | | |
|-------|---------|------|----------|------------------|---------------------------|-----------|----------|---------|---------------------------|
| | | | | | \bar{m} | \bar{v} | δ | $\lg K$ | $-\Delta G$, кДж/моль |
| 1 | Fe–Cr | 2273 | [15] | Cr ₃ | 0,536 | 0,798 | 0,004 | 0,965 | 42,0 |
| 2 | La–Cr | 2273 | [15] | Cr ₁₂ | 0,688 | 0,674 | 0,016 | 7,984 | 347,4 |
| 3 | Ce–Cr | 2073 | [15] | Cr ₁₄ | 0,711 | 0,664 | 0,020 | 9,704 | 385,1 |
| 4 | Y–Cr | 2273 | [15] | Cr ₁₇ | 0,607 | 0,704 | 0,017 | 9,007 | 391,9 |
| 5 | Bi–Cu | 1373 | [16] | Cu ₃ | 0,645 | 0,774 | 0,013 | 1,383 | 36,3 |
| 6 | Ag–Cu | 1400 | [16] | Cu ₅ | 0,585 | 0,743 | 0,011 | 2,096 | 56,2 |
| 7 | Ni–Cu | 1873 | [16] | Cu ₈ | 0,606 | 0,709 | 0,006 | 3,942 | 141,4 |
| 8 | Fe–Cu | 1873 | [17] | Cu ₁₀ | 0,853 | 0,607 | 0,025 | 10,52 | 377,0 |
| 9 | Cr–Cu | 2273 | [15] | Cu ₁₁ | 0,727 | 0,649 | 0,010 | 8,260 | 359,5 |
| 10 | Co–Cu | 1873 | [18] | Cu ₁₂ | 0,780 | 0,633 | 0,018 | 10,31 | 369,8 |
| 11 | Pb–Cu | 1473 | [16] | Cu ₁₆ | 0,733 | 0,642 | 0,018 | 12,03 | 339,4 |

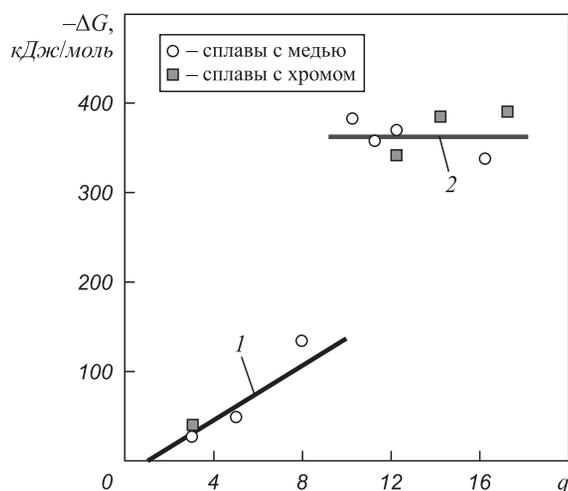


Рис. 1. Зависимости энергии образования ассоциатов от порядка ассоциатов:

$$1 - \Delta G = -15(q - 1) \text{ кДж/моль}; 2 - \Delta G = -360 \text{ кДж/моль}$$

Fig. 1. Dependences of the formation energy of associates from their order:

$$1 - \Delta G = -15(q - 1) \text{ kJ/mol}; 2 - \Delta G = -360 \text{ kJ/mol}$$

следуемым системам (табл. 3, рис. 3). Выяснилось, что порядок ассоциатов действительно возрастает по мере увеличения концентрации ассоциируемого компонента, но после достижения середины концентрационного интервала его величина стабилизируется. Нестабильность идентификации порядка ассоциата, оцениваемая величиной статистического стандартного отклонения σ , проявляется аналогично. На конечном участке концентрационного интервала она почти в 7 раз больше, чем на начальном участке. Поэтому даже малые изменения активностей компонентов на конечном участке могут при-

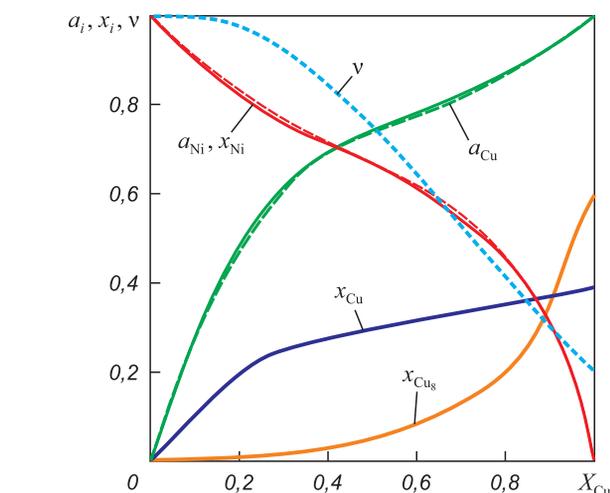


Рис. 2. Термодинамические свойства сплава Ni–Cu при 1873 К: --- – опытные данные [16]; — — расчет по уравнениям (10) при $\bar{q} = 8, \bar{m} = 0,606$; ····· – расчет по уравнению (8.2)

Fig. 2. Thermodynamic properties of the alloy Ni–Cu at 1873 K: --- – experienced data [16]; — — calculation on the equations (10) at $\bar{q} = 8, \bar{m} = 0.606$; ····· – calculation on the equation (8.2)

водить к значительным изменениям расчетных значений порядка ассоциатов. И наоборот, идентификация параметра m , и, следовательно, определение энергетических характеристик модели K и ΔG осуществляется во всем диапазоне концентраций относительно стабильно.

В системах с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля наблюдалась иная картина – наибольшие погрешности экспериментальных определений активностей компонентов имели место при $X_B = 0,5$ [20], т. е. в точках с максимальными концентрациями гетероассоциатов. Отсюда можно сделать вывод,

Таблица 2

Термодинамические свойства сплава Ni–Cu при 1873 К

Table 2. Thermodynamic properties of the alloy Ni–Cu at 1873 K

| Данные работы [16] | | | Расчет | | | | | | | |
|--------------------|----------|----------|--------|-------|-------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| X_{Cu} | a_{Ni} | a_{Cu} | q | m | v | x_{Cu} | x_{Cu8} | a_{Ni} | a_{Cu} | δ |
| 0 | 1,000 | 0 | – | – | 1,000 | 0 | 0 | 1,000 | 0 | – |
| 0,1 | 0,904 | 0,253 | 4,5 | 0,626 | 0,996 | 0,100 | 0 | 0,900 | 0,254 | 0,003 |
| 0,2 | 0,826 | 0,455 | 5,7 | 0,633 | 0,969 | 0,189 | 0,002 | 0,809 | 0,479 | 0,008 |
| 0,3 | 0,758 | 0,593 | 7,4 | 0,614 | 0,923 | 0,238 | 0,010 | 0,752 | 0,603 | 0,004 |
| 0,4 | 0,705 | 0,682 | 8,5 | 0,602 | 0,851 | 0,266 | 0,025 | 0,709 | 0,674 | 0,004 |
| 0,5 | 0,669 | 0,729 | 8,1 | 0,612 | 0,747 | 0,287 | 0,047 | 0,666 | 0,727 | 0,005 |
| 0,6 | 0,626 | 0,772 | 7,8 | 0,624 | 0,639 | 0,305 | 0,077 | 0,618 | 0,774 | 0,006 |
| 0,7 | 0,579 | 0,806 | 6,5 | 0,687 | 0,518 | 0,322 | 0,122 | 0,556 | 0,818 | 0,011 |
| 0,8 | 0,462 | 0,871 | 9,1 | 0,568 | 0,433 | 0,341 | 0,191 | 0,468 | 0,866 | 0,001 |
| 0,9 | 0,326 | 0,930 | 12,5 | 0,487 | 0,307 | 0,363 | 0,316 | 0,321 | 0,921 | 0,014 |
| 1,0 | 0 | 1,000 | – | – | 0,196 | 0,394 | 0,606 | 0 | 1,000 | – |
| Среднее | | | 8,0 | 0,606 | | | | | | 0,006 |

Концентрационные зависимости параметров q и m

Table 3. Concentration dependences of the parameters q and m

| Параметр | Показатель | Концентрация компонента B , мольные доли | | | | | | | | |
|----------|------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| q | Среднее | 4 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | σ_q | 1,2 | 2,6 | 3,7 | 4,6 | 6,2 | 7,7 | 7,8 | 7,3 | 7,8 |
| m | Среднее | 0,725 | 0,695 | 0,665 | 0,653 | 0,654 | 0,659 | 0,680 | 0,688 | 0,692 |
| | σ_m | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,11 | 0,08 | 0,10 | 0,12 |

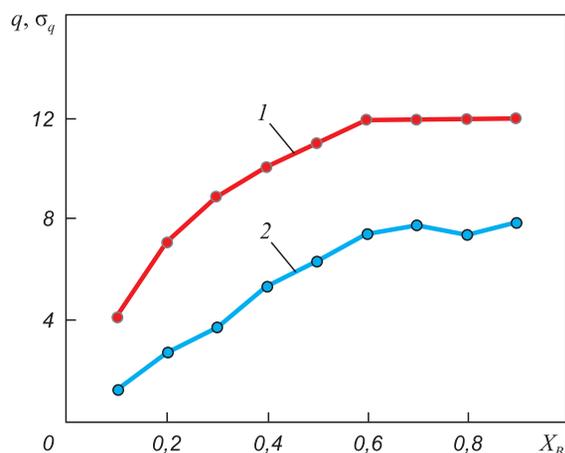


Рис. 3. Зависимость порядка ассоциатов от концентрации сплава:
1 – q ; 2 – σ_q

Fig. 3. Dependence of the order of associates from alloy concentration:
1 – q ; 2 – σ_q

что значительные колебания результатов определений активностей компонентов в растворе любого типа обусловлены повышенной ассоциированностью раствора в исследуемом концентрационном интервале. Таким образом, при исследовании раствора с положительными отклонениями от закона Рауля можно будет уже на стадии эксперимента оценивать уровень воспроизводимости определений активности компонентов на краях концентрационного интервала и на основании этого устанавливать, какой из компонентов раствора в большей степени подвержен самоассоциации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. – 512 с.
2. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
4. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели идеального ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с положительными и знакопеременными отклонениями от закона Рауля // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 9. С. 2006–2011.

5. Шуняев К.Ю., Ватолин Н.А. Термодинамические характеристики смешения и плавления в модели ассоциированных растворов // Физическая химия и технология в металлургии: Сб. науч. тр. – Екатеринбург: Уро РАН, 1996. С. 91 – 99.
6. Гулятья И.И., Леманев М.М. Описание положительных отклонений от идеальности в двойных металлических расплавах моделью «идеальной химической теории» // Металлы. 2005. № 6. С. 45 – 51.
7. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). – Екатеринбург: Уро РАН, 1997. – 231 с.
8. Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 AntiRoine – Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
9. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Terra 2.1. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. Электронный ресурс.
10. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И. Термодинамические исследования в системе жидкий Li–Ag с учетом возможности существования кластеров Li_2 – Li_5 // Расплавы. 2002. № 3. С. 3 – 13.
11. Моисеев Г.К. Оценка термодинамических свойств и термодинамических функций некоторых летучих и конденсированных кластеров щелочных металлов // Расплавы. 2003. № 4. С. 68 – 84.
12. Моисеев Г.К. Активности компонентов и характеристики смешения в расплавах бинарных систем щелочных металлов с учетом малых кластеров и ассоциатов // Расплавы. 2004. № 5. С. 62 – 77.
13. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов к системам с положительными отклонениями от закона Рауля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2003. № 5. С. 11 – 17.
14. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамическая модель идеальных ассоциированных растворов с положительными отклонениями от закона Рауля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 9. С. 29 – 32.
15. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. – Донецк: Вебер, Донецкое отделение, 2007. – 306 с.
16. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов: Справочник / А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина и др. – Екатеринбург: Уро РАН, 1997. – 124 с.
17. Баталин Г.И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев.: Вища школа, 1980. – 132 с.
18. Морачевский А.Г., Колосова Е.Ю., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Термодинамические свойства расплавов системы Cu–Ni–Co–Fe // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2006 – 2010.
19. Свиуднович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К. Взаимодействие компонентов в сплавах. – М.: Металлургия. 1989. – 158 с.
20. Desai P.D. Thermodynamic properties of binary aluminum alloys // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No. 1. P. 110 – 124.

Поступила 26 марта 2015 г.

IDENTIFICATION OF ASSOCIATES IN SOLUTIONS WITH POSITIVE DEVIATIONS FROM RAOULT'S LAW

V.I. Berdnikov¹, Yu.A. Gudim^{1,2}

¹ LLC Industrial Company "Technology of Metals", Chelyabinsk, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. To identify associates in a binary metal solution with positive deviations from Raoult's law, a version of ideal associated solution model was used that only took into account self-association of one solution component. Besides, absolute (rather than relative) characteristics of mass were used to identify chemical equilibrium of components according to the law of mass action. As a result, this allowed finding the chemical equilibrium constants between solution associates and monomers, which have a clear physical meaning, rather than empirical constants of associates' complex formation. This technique, however, required introduction of an additional calculated characteristic – the sum of all chemical compounds in the solution. It was found that this value was numerically equal to the reverse activity coefficient of the solution's non-associated component. The possibility of independent determination of such characteristic allowed notable simplifying the initial system of computational equations, i.e. excluding the equation of solution's molar composition normalization, only keeping two equations of material balance of solution components. The resulting algorithm allowed using the numerical method to solve both the 'inverse' problem (finding the degree and thermodynamic properties of the self-associate based on testing data) and the 'direct' problem (finding solution component activities according to their thermodynamic properties). At the present time, there is almost no reference information about thermodynamic properties of self-associates; therefore, the solution of the direct problem currently will only be useful for the verification of the inverse problem solution results. Associates were identified for 11 binary alloys containing chromium or copper, i.e. chemical elements mostly amenable to self-association. It was found that each of the mentioned elements could form associates of different degrees, from 3 to 16. For alloys that form associates with low degrees (less than 10), the calculated energy of associate formation necessary for one chemical bond was found to be about 15 kJ/mole. The full calculated energy of associate formation for alloys with high degree of associates (more than 10) was found to be about 360 kJ/mole. It was noted that concentration dependence of the association degree was not quite stable and tended to increase at low concentrations of the associated component. Under the employed calculating model, however, the absolute error of activity isotherm approximation of the analyzed alloys remained low and ranged 0.004 – 0.025.

Keywords: binary metal solution, ideal associated solution model, positive deviations from Raoult's law, self-association, degree of associates, chromium and copper alloys, associate formation energy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-241-246

REFERENCES

1. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
2. Morachevskii A.G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskih i solevykh system* [Thermodynamics of melted metallic and salt systems]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 240 p. (In Russ.).
3. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 304 p. (In Russ.).
4. Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Applying the model of ideal associated solution to liquid metal systems with positive and sign-variable deviations from Raul's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993, vol. 66, Issue 9, pp. 2006–2011. (In Russ.).
5. Shunyaev K.Yu., Vatolin N.A. Thermodynamic characteristics of mixture and fusion in the associated solutions model. In: *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii. Sb. nauch. trudov* [Physical chemistry and technology in metallurgy. Coll. of sci. works]. Ekaterinburg: Uro RAN, 1996, pp. 91–99. (In Russ.).
6. Gul'tyai I.I., Lemenev M.M. Types of deviations from ideality in binary metallic melts and their description using ideal chemical theory. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2005, vol. 2005, no. 1, pp. 12–19.
7. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. *Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyi bank dannykh ASTRA. OWN)* [The temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 231 p. (In Russ.).
8. Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 Antti Roine – Pori (Finland): *Research Oy Information Service*, 2006.
9. Trusov B.G. *Baza dannykh "Terra 2.1"* [Data base "Terra 2.1"]. Moscow: MG TU im. N.Ye. Bauman, 2007. (In Russ.).
10. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Il'inykh N.I. Thermodynamical investigations of the system of 'liquid lithium-Ar' with regard to the existence of Li₂-Li₃ clusters. *Rasplavy*. 2002, no. 3, pp. 3–13. (In Russ.).
11. Moiseev G.K. Estimation of the thermochemical properties and thermodynamic functions for some volatile and condensed clusters of the alkaline metals. *Rasplavy*. 2003, no. 4, pp. 68–84. (In Russ.).
12. Moiseev G.K. Activities of components and mixing characteristics in the melts of binary systems of alkali metals with consideration of the 'small' clusters and associates. Review of results of the computer experiments. *Rasplavy*. 2004, no. 5, pp. 62–77. (In Russ.).
13. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Applying the model of ideal associated solutions to the systems with positive deviations from Raul's law. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 5, pp. 11–17. (In Russ.).
14. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic model of associated solutions with positive deviations from the Raoult law. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 9, pp. 29–32. (In Russ.).
15. Terekhov S.V. *Modelirovanie teplovykh i kineticheskikh svoystv real'nykh sistem* [Simulation of the thermal and kinetic properties of real systems]. Donetsk: Izd-vo Veber, Donetskoe otdelenie, 2007, 306 p. (In Russ.).
16. Belousov A.A., Bakhvalov S.G., Aleshina S.N. et al. *Fiziko-khimicheskie svoystva zhidkoi medi i ee splavov. Spravochnik* [Physicochemical properties of liquid copper and its alloys. Reference book]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 124 p. (In Russ.).
17. Batalin G.I. *Termodinamika zhidkikh splavov na osnove zheleza* [Thermodynamics of iron-based liquid alloys]. Kiev: Vishcha shkola, 1980, 132 p. (In Russ.).
18. Morachevskii A.G., Kolosova E.Yu., Tsymbulov L.B., Tsemekhman L.Sh. Thermodynamic properties of liquid Cu-Ni-Co-Fe alloys. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 80, no. 11, pp. 1786–1789.
19. Svidunovich N.A., Glybin V.P., Svirko L.K. *Vzaimodeistvie komponentov v splavakh* [Interaction of components in alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 158 p. (In Russ.).
20. Desai P.D. Thermodynamic properties of binary aluminum alloys. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987, vol. 16, no. 1, pp. 110–124.

Information about the authors:

V.I. Berdnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru)

Yu.A. Gudim, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director (kontakt-ru@technologiya-metallov.com)

Received March 26, 2015