

УДК 546.863.22

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ НЕМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Н.Мамедов, Ш.Д.Джахандаров, Ф.А.Новрузова, С.А.Гулиева, Ф.Ф.Джалаладдинов

Институт Катализа и Неорганической химии им. акад. М.Нагиева

Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида 113; itpchi@itpcht.ab.az

На основании общего математического аппарата термодинамики растворов получены аналитические выражения конфигурационной составляющей свободной энергии образования твердых и жидких растворов квазибинарных, квазитройных и взаимных систем, наиболее часто встречающихся на практике. Полученные обобщенные формулы могут быть использованы для преобразования термодинамических функций идеальных растворов простых веществ и молекулярных соединений применительно к растворам немолекулярных соединений.

Ключевые слова: квазибинарные, квазитройные, взаимные системы, конфигурационная составляющая свободной энергии.

К немолекулярным соединениям относятся соли, оксиды металлов, полупроводники, в частности сульфиды, селениды, теллуриды металлов, интерметаллиды. Наиболее прочные немолекулярные соединения образуют квазибинарные, квазитройные и т.п. системы. Эти системы подчиняются термодинамическим правилам существования фаз. Термодинамические функции многокомпонентных систем с образованием немолекулярных соединений наиболее подробно анализированы в монографиях[1,2]. Однако в этих книгах не приведены аналитические выражения

идеальных термодинамических смешения немолекулярных соединений, нормированных к одинаковому числу атомов в соединении. Именно такие квазибинарные и квазитройные системы проявляются при триангуляции систем из простых веществ.

Рациональным путем получения формул для конфигурационной составляющей является комбинирование идеальных составляющих свободной энергии образования исходных компонентов (немолекулярных соединений) и их растворов. Рассмотрим процесс образования раствора из четырех немолекулярных соединений

$$\begin{aligned} x_1 A_p D_r X_t + x_2 A_l C_m Y_n + x_3 C_f B_h Y_q = \\ = A_{px_1+lx_2} D_{rx_1} C_{mx_2+fx_3} X_{tx_1} Y_{nx_2+qx_3} B_{hx_3} \end{aligned} \quad (1)$$

Свободную энергию смешения этого раствора можем определить по парциальной свободной энергии компонентов, в частности уравнению

$$\Delta G_1^0 = p \cdot \Delta \bar{G}_A + r \cdot \Delta \bar{G}_D + t \cdot \Delta \bar{G}_X = RT \ln a_A^p a_D^r a_X^t \quad (2)$$

Свободную энергию образования разделим на идеальное и избыточное составляющие

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^{0,id} + \Delta G_1^{0,i} \quad (3)$$

$$\Delta G_1^{0,id} = RT \ln f_1(x) = RT \ln \left(\frac{p}{N_1^0} \right)^p \left(\frac{r}{N_1^0} \right)^r \left(\frac{t}{N_1^0} \right)^t \quad (4)$$

Аналогичные соотношения для $\Delta G^{0,id}$ соединений $A_lC_mY_n$ и $C_fB_hY_q$ шестикомпонентного раствора имеют вид:

$$\Delta G_2^{0,id} = RTf_2(x) = RT \ln \left(\frac{l}{N_2^0} \right)^l \left(\frac{m}{N_2^0} \right)^m \left(\frac{n}{N_2^0} \right)^n, \quad (5)$$

$$\Delta G_3^{0,id} = RT \ln f_3(x) = RT \ln \left(\frac{f}{N_3^0} \right)^f \left(\frac{h}{N_3^0} \right)^h \left(\frac{q}{N_3^0} \right)^q, \quad (6)$$

Далее из соотношений (4-6), при условии $N_1=N_2=N_3$, получаем аналитические выражения функции $f(x)$ для всех трех компонентов:

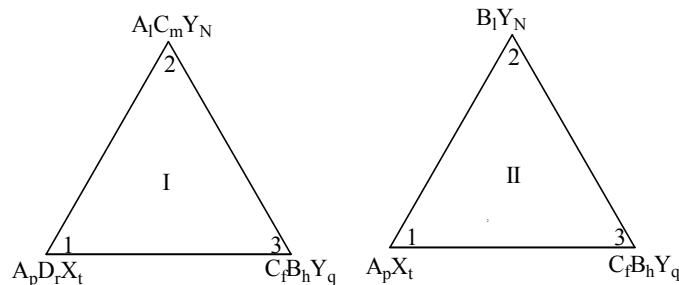
$$f_1(x) = \left(x_1 + \frac{l}{p} x_2 \right)^p (x_1)^{r+t}, \quad (7)$$

$$f_2(x) = \left(x_2 + \frac{p}{l} x_1 \right)^l \left(x_2 + \frac{f}{m} x_3 \right)^m \left(x_2 + \frac{q}{n} x_3 \right)^n, \quad (8)$$

$$f_3(x) = \left(x_3 + \frac{m}{f} x_2 \right)^f \left(x_3 + \frac{n}{q} x_2 \right)^q x_3^h, \quad (9)$$

Полученные обобщенными преобразованиями функции $f(x)$ являются формулами для термодинамических функций смешения идеальных растворов молекулярных соединений применительно к

рассматриваемой системе. Из формул (7-9) получены формулы (табл.1,2) для $f(x)$ для основных типов (рис.1,2) квазитройных, взаимных и двойных систем из немолекулярных соединений.



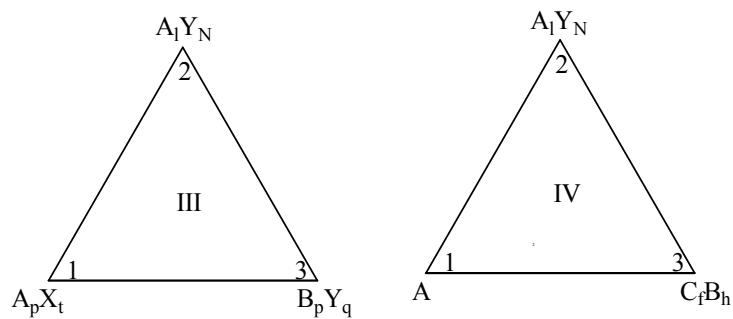


Рис.1. Типы квазитройных систем из немолекулярных соединений.

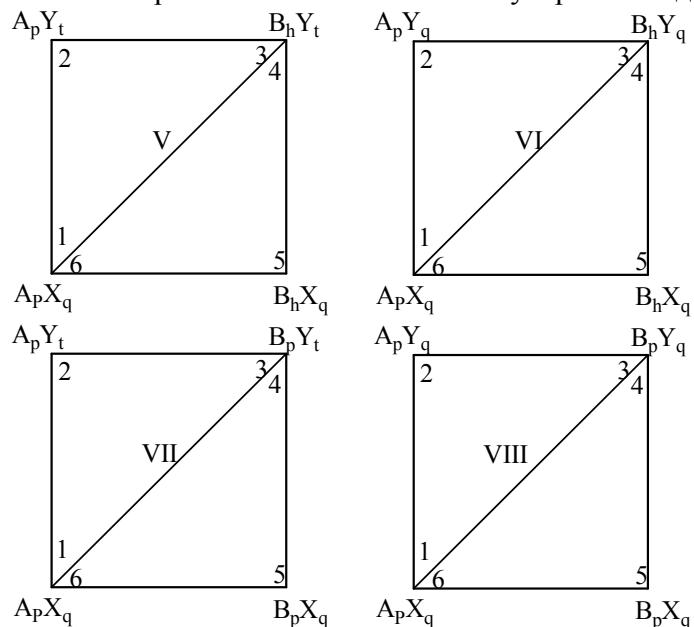


Рис.2. Типы необратимо-взаимных систем из немолекулярных соединений.

Табк. 1. Функции $f(x)$ для растворов квазитройных систем (Рис.1)

$f_i(x)$	I тип
$f_1(x)$	$\left(x_1 + \frac{lx_2}{p} \right)^p x_1^{r+t}$
$f_2(x)$	$\left(x_2 + \frac{px_1}{l} \right)^l \left(x_2 + \frac{fx_3}{m} \right)^m \left(x_2 + \frac{qx_3}{n} \right)^n$
$f_3(x)$	$\left(x_3 + \frac{mx_2}{f} \right)^f \left(x_3 + \frac{nx_2}{q} \right)^q x_3^h$
$f_i(x)$	II тип

$f_1(x)$	$(x_1 + lx_2/p)^p x_1^t$
$f_2(x)$	$\left(x_2 + \frac{px_1}{l}\right)^l \left(x_2 + \frac{qx_3}{n}\right)^n$
$f_3(x)$	$x_3^{f+h} \left(x_3 + \frac{nx_2}{q}\right)^q$

Табл. 2. Функции $f(x)$ для растворов квазитройных систем (Рис.1)

$f_i(x)$	III тип	IV тип
$f_1(x)$	$(x_1 + lx_2/p)^p x_2^t$	$(x_1 + lx_2)$
$f_2(x)$	$(x_2 + px_1/l)^l \left(x_2 + \frac{qx_3}{n}\right)^n$	$(x_2 + x_1/l)^l$
$f_3(x)$	$\left(x_3 + \frac{nx_2}{q}\right)^q x_3^h$	x_3^{h+f}

Замена мольной доли (x) немолекулярного соединения функцией $f(x)$ в термодинамических уравнениях является общим условием согласованности термодинамических характеристик индивидуальных фаз и растворов в уравнениях фазовых равновесий систем с формированием немолекулярных соединений.

Поэтому при использовании этой функции отклонение от идеальных термодинамических функций существенно сокращается, уменьшается вклад избыточной свободной энергии и значительно повышается точность расчета диаграмм состояния тройных и многокомпонентных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Шахвердиев А.Н., Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г., Сафаров Дж.Т., Хассел Е.Теплофизические свойства и термодинамические функции молекулярных и немолекулярных соединений и их растворов. Баку: «Элм».2013, 331 с.
(Shahverdiev A.N., Mamedov A.N., Mehdiyev I.G., Safarov Dzh.T., Hassel E.Teplofizicheskie svojstva i termodinamicheskie funkciie molekuljarnyh i nemoleku-ljarnyh soedinenij i ih rastvorov. Baku: «Jelm».2013, 331 s.).
- Mamedov A.N. Termodinamika sistem s nemolekuljarnymi soedineniyami: Raschet i approksimatsiya termodinamicheskikh funktsiy i fazovykh diagramm (Russian Edition). LAP. Germany 2015. 124 p. ISBN: 9783659585289

QEYRİ-MOLEKULYAR BİRLƏŞMƏLƏRİN QARIŞMA SƏRBƏST ENERJİSİNİN KONFIQURASIYA HİSSƏSİ

A.N.Məmmədov, Ş.C.Cahandarov, F.Ə.Novruzova, S.A.Quliyeva, F.F.Cəlaləddinov

AMEA-nin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Məhlullar termodinamikasının ümumi riyazi aparatı əsasında praktikada ən rast gəlinən kvazibunar, kvaziüçlü və qarşılıqlı sistemlərin maye və bərk məhlullarının qarışma sərbəst enerjisinin konsiqurasiya hissəsinin analitik ifadələri alınmışdır. Alınan ümumiləşdirilmiş formüllar bəsət maddələrin və molekulyar birləşmələrin ideal məhlullarının termodinamiki funksiyalarını qeyri-molekulyar birləşmələrin məhlullarının tənliklərinə çevirmək üçün istifadə oluna bilər.

Açar sözləri: kvazibunar, kvaziüçlü və qarşılıqlı sistemlər, sərbəst enerjinin konsiqurasiya hissəsi.

CONFIGURATION COMPONENT OF FREE ENERGY OF MIXED NONMOLECULAR COMPOUNDS

A.N.Mammadov, Sh.J.Jahandarov, F.A.Novruzova, S.A.Qulieva, F.F.Jalaladdinov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

On the basis of the general mathematical apparatus of solution thermodynamics there have obtained analytical expressions of configuration component of free energy of formation of solid and liquid solutions of pseudobinary, pseudoternary and mutual systems most frequently found in practice. Generalized formulas can be used to convert thermodynamic functions of ideal solutions of simple substances and molecular compounds conformably to non-molecular compounds.

Keywords: pseudobinary, pseudoternary, mutual systems, configuration of free energy.

Поступила в редакцию 14.10.2014.