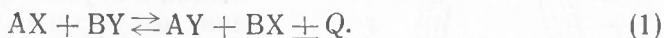


И. К. ТОВМАСЬЯН

**ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ  
ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ В РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 I 1951)

Определение констант химического равновесия относится к наиболее трудным проблемам экспериментальной физико-химии. Автор поставил перед собой задачу разработать метод определения констант равновесия в расплавах солей, связанных между собой уравнением обменного разложения типа



Согласно закону действия масс для равновесия (1) имеем:

$$\frac{N_{AY} N_{BX}}{N_{AX} N_{BY}} = K. \quad (2)$$

В расплавах солей равновесие достигается, как правило, мгновенно, и определение концентрации взаимодействующих веществ в равновесии невозможно осуществить, не нарушая заметно состояния равновесия.

Тепловой эффект химического процесса между AX и BY (1) при полном превращении их в AY и BX точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту полного превращения AY и BX в AX и BY. Следовательно,

$$Q_1 + (-Q_2) = 0. \quad (3)$$

Для практически необратимых процессов тепловой эффект можно определить калориметрически. Что касается обратимых процессов, то определение тепловых эффектов прямым калориметрированием не представляется возможным, так как тепловой эффект, измеренный в калориметре при взаимодействии AX и BY, будет представлять собой теплота частичного перехода AX и BY в AY и BX, соответствующего состоянию равновесия. Обозначим  $q$  теплоту перехода AX + BY до состояния равновесия согласно уравнению (1). Ясно, что в обратимых процессах  $Q \neq q$ , а в необратимых процессах  $Q = q$ . Для обратимых реакций при условии, что константа равновесия  $K$  известна, можно вычислить  $Q$  из практически определяемых данных  $q$ .

Если смешать 1 моль вещества AX с 1 мол. вещества BY, связанных между собой уравнением обменного разложения (1), и обозначить количество молей AX или BY, превратившихся в AY и BX, через  $N$ , будем иметь в состоянии равновесия количество AX, равное  $1 - N$ ;

количество ВУ, равное  $1 - N$ , и, соответственно, количество молей АУ  $N$  и ВХ  $N$ . Согласно (2),

$$\frac{N}{1-N} = \sqrt{K}. \quad (4)$$

Обозначим через  $Q$  тепловой эффект превращения 1 моля АХ или ВУ в АУ и ВХ, а через  $q$  — тепловой эффект превращения  $N$  молей АХ или ВУ в АУ и ВХ, причем  $N$  составляет долю из 1 моля АХ или ВУ, превратившегося в АУ и ВХ при переходе в состояние химического равновесия.

Зависимость между  $N$ ,  $Q$  и  $q$  выразится так:

$$\frac{N}{1-N} = \frac{q}{Q-q}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) имеем:

$$Q = \frac{q}{\sqrt{K}} + q. \quad (6)$$

$q$  определяется прямым калориметрированием, а определение  $K$  представляет для обменных реакций, которые достигают состояния их равновесия мгновенно, значительную трудность.

В настоящей работе дается метод определения концентраций солей в расплавах для равновесия типа (1) при условии отсутствия комплексообразования. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем.

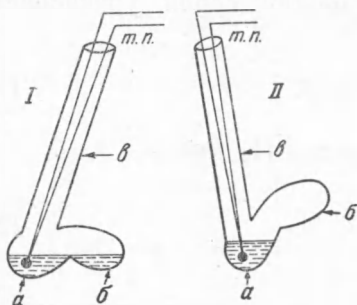


Рис. 1

В колена  $б$  приборчика (см. рис. 1, I) вносится через трубку  $в$  вещество АХ в количестве  $n$  молей и в колена  $а$  —  $n$  молей вещества ВУ через ту же трубку  $в$  так, чтобы АХ и ВУ не смешивались. Приборчик с АХ и ВУ помещается в термостат. При переводе приборчика из состояния  $C$  в состояние  $D$  вещество АХ из колена  $б$  переливается в колена  $а$ . В колена  $а$  АХ и ВУ взаимодействуют с выделением или поглощением тепла, переходя в состояние равновесия. Выделение или поглощение тепла в колена  $а$  приборчика (рис. 1, II) можно установить термопарой (т. п.), введенной в колена  $а$  через трубку  $в$ .

На линии  $AB$  (см. рис. 2) откладываем состав смеси так, чтобы точка  $O$  соответствовала чистым веществам АХ и ВУ, а точка  $IO$  — чистым продуктам реакции АУ и ВХ. Все точки линии  $AB$  между  $O$  и  $IO$  показывают относительный состав смеси АХ + ВУ и АУ + ВХ. По линии, перпендикулярной к линии  $AB$ , откладываем температуру. Измеряя температурные скачки для составов смесей, соответствующих точкам состава  $0, 1, 2, \dots, 9, IO$  (см. рис. 2), и, нанося их на график, получаем термограмму.

Нетрудно доказать, что для обменного разложения типа (1) при условии отсутствия комплексообразования термограмма должна представлять собою прямую линию  $A_1B_1$  рис. 2. Точка  $E$  характеризует состав смеси, соответствующий состоянию равновесия при температуре  $t_0$ , так как при смещении АХ, ВУ, АУ и ВХ в количествах, соответствующих состоянию равновесия  $E$ , тепловой эффект равен нулю, а следовательно, и температурный скачок тоже равен нулю.

Допустим, что общее количество смеси составляет  $2n$  мол. ( $n$  мол. АХ и  $n$  мол. ВУ). На рис. 2 линия состава  $AB$  соответствует  $2n$  молям смеси. Точка  $1$  будет обозначать состав, соответствующий  $0,1n$  мол.

АУ, 0,1 *n* мол. ВХ, 0,9 *n* мол. АХ и 0,9 *n* мол. ВУ. Точка *r* соответствует составу  $\frac{r}{10}$  *n* мол. АУ,  $\frac{r}{10}$  *n* мол. ВХ,  $\frac{10-r}{10}$  *n* мол. АХ и  $\frac{10-r}{10}$  *n* мол. ВУ.

Обозначая количество молей АХ, ВУ, АУ и ВХ в состоянии равновесия, как и ранее, через  $N_{АХ}$ ,  $N_{ВУ}$ ,  $N_{АУ}$  и  $N_{ВХ}$ , для точки *O* рис. 2 будем иметь теплоту  $q_0$  превращения  $(n_{АХ} - N_{АХ})$  мол. АХ и  $(n_{ВУ} - N_{ВУ})$  мол. ВУ в АУ и ВХ. Для точки *r* будем иметь теплоту  $q_r$  превращения  $(\frac{10-r}{10} n_{АХ} - N_{АХ})$  мол. АХ и  $(\frac{10-r}{10} n_{ВУ} - N_{ВУ})$  мол. ВУ в АУ и ВХ.

Количество тепла *q* пропорционально количеству веществ АХ и ВУ, превратившихся в АУ и ВХ. Следовательно,

$$q = K_1 \left( \frac{10-r}{10} n_{АХ} - N_{АХ} \right) \quad (7)$$

( $K_1$  означает количество тепла, выделяющегося при превращении 1 моля АХ с 1 мол. ВУ в АУ и ВХ).

Тепловой эффект *q* вызывает повышение температуры смеси на  $\Delta t$ , и чем больше выделяется тепла, тем больше нагревается смесь и тем больше значение  $\Delta t$ . Следовательно,  $\Delta t$  пропорционально *q*, или

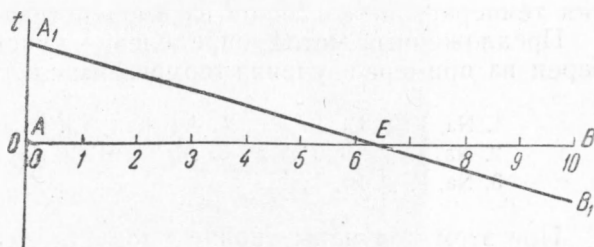


Рис. 2

$$\Delta t = K_2 q \quad (8)$$

( $K_2$  — повышение или понижение температуры  $\Delta t$  при выделении или поглощении 1 кал. тепла).

Уравнение (8) можно представить для частного случая так:

$$\Delta t_r = K_2 q_r \quad (9)$$

Из (7) и (9) имеем:

$$\frac{\Delta t_r}{K_2} = K_1 \left( \frac{10-r}{10} n_{АХ} - N_{АХ} \right),$$

или, обозначая  $K_1 K_2$  через  $K_3$ , получим

$$\Delta t_r = K_3 \left( \frac{10-r}{10} n_{АХ} - N_{АХ} \right). \quad (10)$$

Уравнение (10) есть уравнение термограммы.

При условии, что  $r = 0$ ,  $\Delta t_0$  будет иметь максимальное положительное значение; при  $r = 10$   $\Delta t_{10}$  будет иметь максимальное отрицательное значение, а при  $r = E$   $\frac{10-r}{10} n_{АХ} = N_{АХ}$  и тогда  $\Delta t_E = 0$ .

Из уравнения (10) также следует, что термограмма представляет собой прямую, пересекающуюся с осью состава *AB* в точке *E*.

Измеряя практически  $\Delta t$  при смещении АХ, ВУ, АУ и ВХ в относительных количествах, соответствующих точкам *O*—*10* рис. 2, строим термограмму и находим точку *E*, отвечающую составу смеси АХ, ВУ, АУ и ВХ в состоянии равновесия.

Из термограммы (рис. 2) обменного разложения (1) легко вычислить константу равновесия  $K$ . На рис. 2 отрезок  $AE$  соответствует  $N_{AY}$  и  $N_{BX}$ , а отрезок  $EB$  соответствует  $N_{AX}$  и  $N_{BY}$ . Принимая  $AB = 1$ , имеем  $EB = 1 - AE$ .

В уравнении (4), заменяя  $N$  пропорциональным значением  $AE$ , получим

$$\frac{AE^2}{(1 - AE)^2} = K. \quad (11)$$

Согласно (6) и (11) имеем:

$$Q = \frac{q(1 - AE) + qAE}{AE}. \quad (12)$$

Для взаимодействия солей в расплавах определение  $q$  представляет значительную трудность. Что касается термограммы взаимодействия солей в расплавах, предложенный метод дает возможность с достаточно большой точностью составлять их на основании измерения температурных скачков взаимодействия солей.

Предложенный метод определения констант равновесия был проверен на примере изучения термограмм следующих взаимных систем\*:

- |                    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1. Na, K    Cl, Br | 4. Ag, K    Cl, Br | 6. Ag, Na    Br, J |
| 2. Na, K    Cl, J  | 5. Ag, K    Cl, J  | 7. Ag, Cd    Cl, J |
| 3. Na, K    Br, J  |                    |                    |

При этом получены вполне удовлетворительные данные.

В табл. 1 даны константы химического равновесия для вышеуказанных взаимных систем.

Таблица 1

№ систем	Стабильные пары солей	Т-ра в°	Константа равновесия	Максим. скачок	
				+ $\Delta t$	- $\Delta t$
1	NaCl — KBr	769	1,75	9	(5) *
2	NaCl — KJ	777	1,62	20	(13)
3	NaBr — KJ	777	10,02	13	чуть заметн.
4	AgBr — KCl	705	2,08	33	(21)
5	AgJ — KCl	698	2,89	71	(31)
	AgJ — KCl	752	2,08	61	(30)
6	AgJ — NaBr	705	4,12	63	(27)
	AgJ — NaBr	754	2,89	59	45
7	AgJ — CdCl <sub>2</sub>	538	12,704	66	(21)
	AgJ — CdCl <sub>2</sub>	583	7,315	69	37
	AgJ — CdCl <sub>2</sub>	625	3,826	62	42

\* Цифры в скобках соответствуют 9-й точке термограммы.

Поступило  
16 XI 1950

\* Константы определены под руководством автора К. И. Покотило (1 — 6) и Л. М. Агеевой (7).

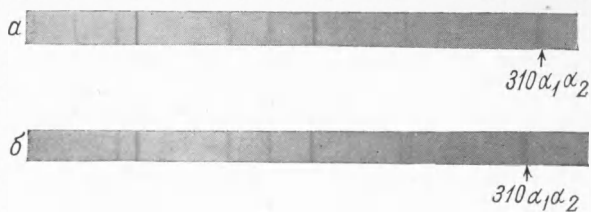


Рис. 2. Рентгенограмма сплава с 49,4 ат. % Ni.  
а — при комнатной температуре, б — при 900°.  
Излучение кобальтовое

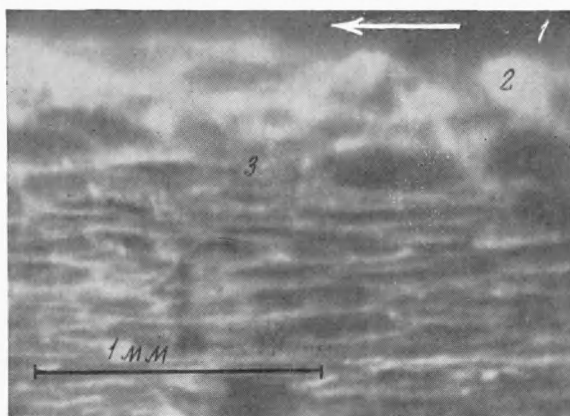


Рис. 1. Боковая поверхность горячей частицы  
древесного угля при скорости газового потока  
3 м/сек. 1 — газовый поток, 2 — пористый золь-  
ный слой на поверхности горящего угля, 3 —  
боковая поверхность древесного угля

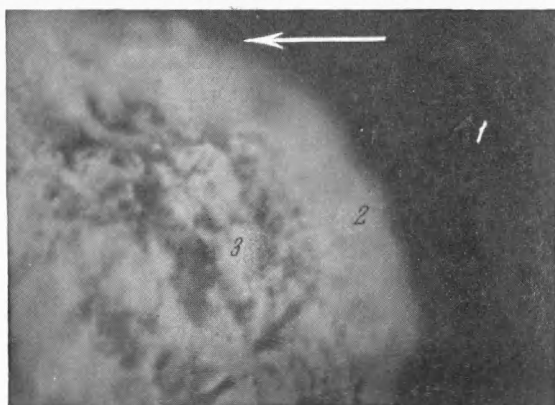


Рис. 2. Лобовая поверхность горячей частицы  
древесного угля при скорости газового потока  
3 м/сек. 1 — газовый поток, 2 — пористый золь-  
ный слой на поверхности горящего угля, 3 — лобовая  
поверхность древесного угля