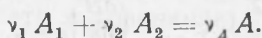


А. Т. ГРИГОРЬЕВ

УРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ  
С ОДНИМ ДВОЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 18 I 1952)

Цель настоящего исследования — получение уравнения поверхности кристаллизации индифферентного компонента  $A_3$  (рис. 1) в тройной системе, где имеет место химическая реакция



При этом предполагается, что химическое соединение  $A$  плавится конгруэнтно, а твердые растворы отсутствуют.

Выведем предварительно уравнение поверхности кристаллизации компонента  $A_3$ , когда химическое взаимодействие отсутствует и изотермы компонента для идеальных растворов представляют прямые, параллельные стороне треугольника  $A_1 A_2$ .

Основным уравнением при выводе будет уравнение Гиббса — Дюгема ((<sup>1</sup>), стр. 38)

$$S dT + V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

или, при  $p = \text{const}$  и для тройной системы без химического взаимодействия:

$$S dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0, \quad (2)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — числа молей компонентов  $A_1, A_2$  и  $A_3$ , а  $\mu_1, \mu_2$  и  $\mu_3$  — их химические потенциалы. Для экстенсивной величины, какой является энтропия, имеем ((<sup>1</sup>), стр. 12)

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3,$$

где  $s_1, s_2$  и  $s_3$  — парциальные молярные энтропии, определяемые как  $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = s_i$ . Из (1) получаем поэтому:

$$n_1 s_1 dT + n_2 s_2 dT + n_3 s_3 dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0. \quad (3)$$

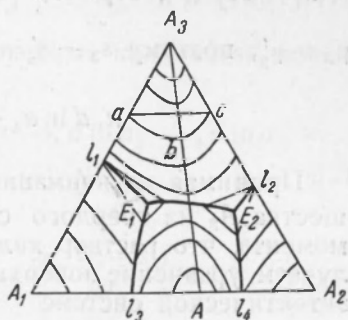


Рис. 1. Диаграмма плавления тройной системы с одним двойным химическим соединением

Как известно <sup>(2)</sup>, химический потенциал  $\mu_3$  вещества  $A_3$ , насыщающего раствор, равен потенциалу того же вещества при одинаковых температуре и давлении, но в твердом состоянии ( $\mu'_3$ ):  $\mu_3 = \mu'_3$ .

Для вариаций температуры, давления и состава, совместимых с сохранением равновесия,  $d\mu_3 = d\mu'_3$ , поэтому:

$$n_1 s_1 dT + n_2 s_2 dT + n_3 s_3 dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu'_3 = 0. \quad (4)$$

Химический потенциал компонента  $i$  для неидеальных растворов  $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i$ ,  $d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, a_i} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i}\right)_{p, T} da_i$ . Здесь очевидно,  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i}\right)_{p, T} da_i = RT d \ln a_i$  и  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, a_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} \right]_{p, a_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, a_j} \right]_{p, T, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = -s_i$ . Поэтому  $d\mu_i = -s_i dT + RT d \ln a_i$ . Принимая во внимание, что для чистого компонента  $A_3$ :  $d\mu'_3 = -s'_3 dT$ , получаем из (4):

$$n_1 s_1 dT + n_2 s_2 dT + n_3 s_3 dT - n_1 s_1 dT + n_1 RT d \ln a_1 - n_2 s_2 dT + n_2 RT d \ln a_2 - n_3 s'_3 dT = 0, \quad (5)$$

или

$$n_1 RT d \ln a_1 + n_2 RT d \ln a_2 = -n_3 (s_3 - s'_3) dT. \quad (6)$$

Но  $Z = H - TS$  и  $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$ , т. е.  $\mu_i = h_i - Ts_i$  (<sup>(1)</sup>, стр. 37). Следовательно,  $\mu_3 = h_3 - Ts_3$ ,  $\mu'_3 = h'_3 - T's'_3$  и  $\mu_3 = \mu'_3$ , поэтому  $s_3 - s'_3 = \frac{h_3 - h'_3}{T}$ . Подставляя это в (6), получаем:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = -n_3 \frac{h_3 - h'_3}{RT^2} dT. \quad (7)$$

Принимая во внимание, что  $h_3 - h'_3$  отвечает теплоте перехода вещества  $A_3$  из твердого состояния в жидкое ( $L_3$ ), и полагая с этого момента, что раствор является идеальным ( $a_1 = x_1$ ;  $a_2 = x_2$ ), из (7) получаем уравнение поверхности кристаллизации компонента  $A_3$  в тройной эвтектической системе

$$n_1 d \ln x_1 + n_2 d \ln x_2 = -n_3 \frac{L_3}{RT^2} dT. \quad (8)$$

Эта формула будет использована в дальнейшем для преобразования уравнения поверхности кристаллизации  $A_3$  при наличии химического взаимодействия в системе. Здесь отметим лишь, что ее можно привести к виду:

$$d \ln x_3 = \frac{L_3}{RT^2} dT, \quad (9)$$

если взять такие количества молей  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ , что  $n_1 + n_2 + n_3 = 1$  и, следовательно,  $n_1 = x_1$ ;  $n_2 = x_2$ ;  $n_3 = x_3$ .

Переходим к выводу уравнения поверхности кристаллизации индифферентного компонента  $A_3$  при наличии химической реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_A A$ . Теперь, кроме исходных количеств молей  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  компонентов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ , необходимо принять во внимание и равновесные количества молей  $n_{1e}$ ,  $n_{2e}$ ,  $n_{3e}$  и  $n_A$  соответственно для веществ  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  и  $A$ , отличные от первых вследствие химического превращения. Чтобы установить соотношение между ними, воспользуемся понятием степени химического превращения  $\xi$  (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>, <sup>4</sup>) и положим, что

компонент  $A_1$  находится в меньшем количестве, чем  $A_2$ , и при прохождении реакции вправо полностью исчезает, прекращая таким образом реакцию.

Положим  $n_1/\nu_1 = l$ . Здесь  $l$  — число пробегов реакции <sup>(5)</sup>, которое показывает, сколько раз совершилось химическое превращение, изображаемое приведенной выше реакцией. При полном прохождении реакции вправо ( $\xi = 1$ ) число прореагировавших молей  $A_1$  будет  $n_1 = l\nu_1$ . Если степень химического превращения будет равна некоторой величине  $\xi$ , то число прореагировавших молей  $A_1$  будет равно  $l\xi\nu_1$ . Число равновесных молей, оставшихся после реакции, будет  $n_{1e} = n_1 - l\xi\nu_1$ . Для компонента  $A_2$  получаем таким же образом:  $n_{2e} = n_2 - l\xi\nu_2$ . Для индифферентного компонента  $A_3$   $n_{3e} = n_3$ . Количество молей химического соединения  $A$ , полученного в результате реакции, будет равно  $n_A = l\xi\nu_A$ .

Для нашей равновесной системы снова применяем уравнение Гиббса — Дюгема:

$$S dT + \sum_i n_{ie} d\mu_i = 0,$$

или, так как  $S = \sum_i n_{ie} s_i$ , то

$$n_{1e} s_1 dT + n_{2e} s_2 dT + n_{3e} s_3 dT + n_A s_A dT + n_{1e} d\mu_1 + n_{2e} d\mu_2 + n_{3e} d\mu_3 + n_A d\mu_A = 0. \quad (10)$$

Полагая, как и раньше:  $\mu_3 = \mu'_3$ ,  $d\mu_3 = d\mu'_3$ ,  $d\mu_i = -s_i dT + RT d \ln a_i$  и  $d\mu'_3 = -s'_3 dT$ , подставляем это в уравнение (10); получаем:

$$n_{1e} RT d \ln a_1 + n_{2e} RT d \ln a_2 + n_A RT d \ln a_A = -n_{3e} (s_3 - s'_3) dT. \quad (11)$$

Подставляя в (10) найденные выше равновесные количества молей и произведя преобразования, получаем:

$$n_1 RT d \ln a_1 + n_2 RT d \ln a_2 + l\xi RT (\nu_A d \ln a_A - \nu_1 d \ln a_1 - \nu_2 d \ln a_2) = -n_{3e} (s_3 - s'_3) dT, \quad (12)$$

или

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + l\xi d \ln \frac{a_A^{\nu_A}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} = -\frac{n_{3e} (s_3 - s'_3)}{RT} dT. \quad (13)$$

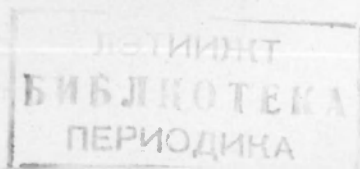
Здесь  $\frac{a_A^{\nu_A}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}$  — константа равновесия реакции  $K_a$  и  $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}$  <sup>(6)</sup>, где  $Q_p$  — теплота реакции. Выше уже было найдено, что  $s_3 - s'_3 = \frac{h_3 - h'_3}{T} = \frac{L_3}{T}$ . Кроме того, для индифферентного компонента  $n_{3e} = n_3$ . Подставляя все эти значения в уравнение (13), получаем:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = -\frac{n_3 L_3 + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (14)$$

Переходя к идеальным растворам ( $a_1 = x_{1e}$ ;  $a_2 = x_{2e}$ ), получаем окончательно:

$$n_1 d \ln x_{1e} + n_2 d \ln x_{2e} = -\frac{n_3 L_3 + l\xi Q_p}{RT^2} dT, \quad (15)$$

где  $x_{1e}$  и  $x_{2e}$  — равновесные концентрации компонентов  $A_1$  и  $A_2$ , получающиеся после прохождения химической реакции. Мы видим, что поверхность кристаллизации индифферентного компонента в тройной



системе с двойным химическим соединением, кроме температуры, определяется еще теплотой плавления компонента  $A_3$  и теплотой реакции.

Проинтегрируем уравнение (9):

$$\ln x_3 = -\frac{L_3}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_3} \right), \quad (16)$$

где  $T_3$  — температура плавления  $A_3$ .

Аналогично выводу для двойной системы из уравнения логарифмики Шредера — Лешателье (7) и для данной тройной системы получим, что при равенстве температур плавления индифферентных компонентов поверхность кристаллизации компонента с большей теплотой плавления будет падать медленнее. Очевидно, что при наличии химического взаимодействия она будет падать еще медленнее (дополнительное слагаемое  $l\xi Q_p$  в числителе уравнения (15)). Наибольшее различие между ними будет иметь место для точек на секущей  $A_3A$  (рис. 1), так как именно здесь  $l\xi Q_p$  принимает наибольшее значение. Изотермическая плоскость пересечет эти поверхности по изотермам  $ac$  (при отсутствии химической реакции) и  $abc$  (при наличии химического взаимодействия). Дополнительная проекция  $abc$  на площадь концентрационного треугольника обусловлена теплотой химической реакции.

Из уравнений (15) и (8) получаем:

$$n_1 d \ln x_{1e} + n_2 d \ln x_{2e} = n_1 d \ln x_1 + n_2 d \ln x_2 - \frac{l\xi Q_p}{RT^2} dT,$$

или

$$n_1 d \ln (x_{1e} / x_1) + n_2 d \ln (x_{2e} / x_2) = -\frac{l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (17)$$

Приведенные выше уравнения поверхностей кристаллизации выведены впервые.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

Поступило  
8 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. De Donber, P. van Rysselberghe, Affinity, 1936. <sup>2</sup> Э. А. Гургенгейм, Современная термодинамика, 1941, стр. 85. <sup>3</sup> J. v. d. Waals, Lehrbuch d. Thermodynamik, 1912. <sup>4</sup> А. П. Грузинцев, Термодинамическая теория химических реакций, 1913, стр. 49. <sup>5</sup> Г. Улих, Химическая термодинамика, 1933, стр. 56. <sup>6</sup> Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, 1950, стр. 205. <sup>7</sup> Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, 1938, стр. 27.