

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. ГРИГОРЬЕВ

**УРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНОГО
ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ПЛАВЯЩЕГОСЯ КОНГРУЕНТНО,
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 IV 1952)

Рассмотрим случай, когда в тройной системе компоненты A_1 и A_2 при смешении реагируют по уравнению: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_A A$ с образованием химического соединения A , плавящегося конгруентно, третий же компонент A_3 является индифферентным; при этом предполагается, что твердые растворы отсутствуют (рис. 1).

Выведем в данном исследовании два уравнения: 1) уравнение линии кристаллизации двойного химического соединения в двойной системе ($e'_3 A e'_4$ на рис. 1) и 2) уравнение поверхности кристаллизации этого соединения, исходящей из линии двойной системы $e'_3 A e'_4$ и простирающейся в тройную систему.

Так как при прохождении реакции изменяются числа молей реагирующих компонентов и концентрации всех исходных веществ, то необходимо провести различие между этими величинами в исходном состоянии, непосредственно после смешения, до начала реакции и в конечном, равновесном состоянии.

Обозначим через n_1 , n_2 и n_3 числа молей в исходном состоянии, соответственно для компонентов A_1 , A_2 и A_3 . Числа молей в равновесном состоянии для веществ A_1 , A_2 , A_3 и A пусть будут: n_{1e} , n_{2e} , n_{3e} ($= n_3$) и n_A , соответственно. Молярные дроби этих веществ в равновесной системе обозначим через x_{1e} , x_{2e} , x_{3e} , x_A .

Для установления соотношения между исходными и равновесными количествами молей воспользуемся понятием степени химического превращения ξ (l^{-3}) и положим, что компонент A_1 находится в меньшем количестве, чем компонент A_2 , и при прохождении реакции полностью вправо исчезает и прекращает, таким образом, дальнейший ход реакции.

Положим, $n_1 / \nu_1 = l$ или $n_1 = l \nu_1$. Здесь l — число пробегов реакции (l^4), которое показывает, сколько раз или какую долю одного раза совершилось химическое превращение, изображенное химической реакцией.

При прохождении реакции вправо до конца ($\xi = 1$) число прореагировавших молей A_1 будет $n_1 = l \nu_1$. Если реакция не идет до конца, степень химического превращения принимает меньшее значение (ξ), и число прореагировавших молей A_1 будет равно $l \xi \nu_1$. Число равновесных молей, оставшихся после завершения 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 число молей остается,

очевидно, без изменения: $n_{3e} = n_3$. Число равновесных молей химического соединения А, полученного в результате приведенной выше реакции, будет, очевидно, $n_A = l\xi_{\nu_A}$.

При выводе уравнения поверхности кристаллизации двойного соединения в тройной системе применяем уравнение Гиббса—Дюгема в следующей форме ((1), стр. 38):

$$S dT - V dp + \sum_i n_{ie} d\mu_i = 0; \quad (1)$$

при $p = \text{const}$ получаем для нашей равновесной системы:

$$S dT + n_{1e} d\mu_1 + n_{2e} d\mu_2 + n_{3e} d\mu_3 + n_A d\mu_A = 0, \quad (2)$$

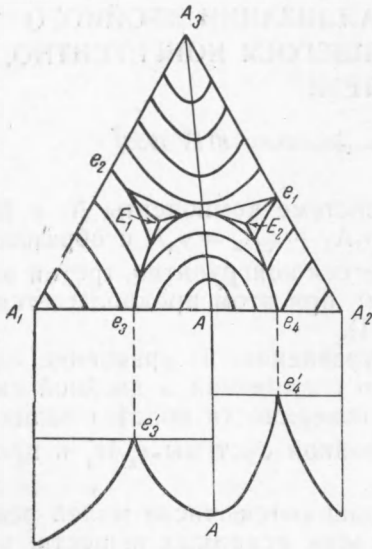


Рис. 1

где μ_1, μ_2, μ_3 и μ_A — химические потенциалы веществ A_1, A_2, A_3, A в растворе.

Для энтропии S , как экстенсивной величины, имеем ((1), стр. 12): $S = n_{1e}s_1 + n_{2e}s_2 + n_{3e}s_3 + n_A s_A$, где s_1, s_2 и т. д. — парциальные молярные энтропии, определяемые как $s_i = (\partial S / \partial n_i)_{p, T, n_j}$.

Из (1) получаем поэтому:

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

Наш раствор насыщен веществом А и химический потенциал его μ_A , как известно ((5)), равен потенциалу того же вещества при одинаковых температурах и давлении, но в твердом виде (μ'_A): $\mu_A = \mu'_A$.

Для вариаций температуры, давления и состава, совместимых с сохранением равновесия, $d\mu_A = d\mu'_A$. Из (2') получаем:

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

Химический потенциал компонента i для неидеальных растворов $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i$ ((1), стр. 88), поэтому $d\mu_i = (\partial \mu_i / \partial T)_{p, a_i} dT + (\partial \mu_i / \partial a_i)_{p, T} da_i$. Здесь, очевидно: $(\partial \mu_i / \partial a_i)_{p, T} da_i = RT d \ln a_i$, а $(\partial \mu_i / \partial T)_{p, a_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \right]_{p, a_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, a_i} \right]_{p, T, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = -s_i$.

Поэтому $d\mu_i = -s_i dT + RT d \ln a_i$. Принимая во внимание, что для чистого вещества А $d\mu'_A = -s'_A dT$, подставляем эти значения в уравнение (3) и, упрощая, получаем:

$$n_{1e} RT d \ln a_1 + n_{2e} RT d \ln a_2 + n_{3e} RT d \ln a_3 + n_A (s_A - s'_A) dT = 0. \quad (4)$$

Подставив в уравнение (4) полученные выше значения равновесных количеств молей и произведя преобразования, получаем, помня, что $n_{3e} = n_3$:

$$n_1 d \ln a_1 - l\xi v_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 - l\xi v_2 d \ln a_2 + n_3 d \ln a_3 = \\ = - \frac{n_A (s_A - s'_A)}{RT} dT, \quad (5)$$

или

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + n_3 d \ln a_3 + l\xi (-v_1 d \ln a_1 - v_2 d \ln a_2 + v_A d \ln a_A) - \\ - l\xi v_A d \ln a_A = - \frac{n_A (s_A - s'_A)}{RT} dT. \quad (6)$$

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. $\mu_i = h_i - Ts_i$, где h_i и s_i — парциальная молярная энтальпия и энтропия, соответственно ((1), стр. 37).

В данном случае: $\mu_A = h_A - Ts_A$, $\mu'_A = h'_A - Ts'_A$ и $\mu_A = \mu'_A$. Отсюда $s_A - s'_A = \frac{h_A - h'_A}{T}$. Кроме того, $-v_1 d \ln a_1 - v_2 d \ln a_2 + v_A d \ln a_A = d \ln \frac{a_A^{v_A}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} = d \ln K_a$, где K_a — константа равновесия.

Подставляя найденные величины в (6), получаем:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + n_3 d \ln a_3 + l\xi d \ln K_a - l\xi v_A d \ln a_A = \\ = - \frac{n_A (h_A - h'_A)}{RT^2} dT. \quad (7)$$

Как известно (6), $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}$, где Q_p — теплота реакции.

Разница между парциальными энтальпиями вещества А в растворе и в твердом состоянии $h_A - h'_A$ в правой части уравнения (7) равна теплоте его перехода из твердого состояния в жидкое, обозначаем ее через L_A . Кроме того, выше было найдено, что $n_A = l\xi v_A$.

На основании найденных соотношений из (7) получаем уравнение поверхности кристаллизации двойного химического соединения, плавающего конгруэнтно, в тройной системе:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + n_3 d \ln a_3 - n_A d \ln a_A = - \frac{n_A L_A + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (8)$$

Переходя к идеальным растворам ($a_1 = x_{1e}$, $a_2 = x_{2e}$, $a_3 = x_{3e}$ и $a_A = x_A$), получаем из (8):

$$n_1 d \ln x_{1e} + n_2 d \ln x_{2e} + n_3 d \ln x_{3e} - n_A d \ln x_A = - \frac{n_A L_A + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (9)$$

Перейдем от тройной системы к двойной $A_1 - A_2$, полагая $n_3 = 0$; тогда из уравнений (8) и (9) получим следующие уравнения линии кристаллизации $e'_3 A e'_4$ (рис. 1) двойного химического соединения в двойной системе:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 - n_A d \ln a_A = - \frac{n_A L_A + l\xi Q_p}{RT^2} dT, \quad (10)$$

$$n_1 d \ln x_{1e} + n_2 d \ln x_{2e} - n_A d \ln x_A = - \frac{n_A L_A + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11), естественно, могли быть выведены непосредственно для двойной системы таким же методом, какой применен был здесь для тройной системы. Уравнения (8) и (9) выведены впервые.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Th. de Donder, P. van Rysselberghe, *Affinity*, 1936, стр. 2. ² J. D. v. d. Waals, *Lehrbuch d. Thermodynamik*, 1912. ³ А. П. Грузинцев, *Термодинамическая теория химических реакций*, 1913, стр. 49. ⁴ Г. Улих, *Химическая термодинамика*, 1933, стр. 56. ⁵ Э. А. Гуггенгейм, *Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса*, 1941, стр. 85. ⁶ Б. Ф. Додж, *Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии*, 1950, стр. 205.