

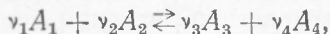
А. Т. ГРИГОРЬЕВ

**УРАВНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНЫХ
ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 11 X 1952)

В настоящем исследовании дается вывод уравнений поверхностей кристаллизации в тройных системах, где имеет место реакция обменного разложения или взаимного вытеснения (1).

Положим, что химическое взаимодействие во взаимной системе происходит по уравнению:



причем образование конечных веществ A_3 и A_4 сопровождается выделением тепла, а точка конверсии (2) лежит на поверхности кристаллизации вещества A_3 (рис. 1). Выведем сначала уравнение поверхности кристаллизации одного из веществ (например A_3), расположенных на более устойчивой диагонали; возьмем для этого произвольную точку a на поверхности кристаллизации A_3 и отметим, что состав равновесной системы, отвечающей этой точке, может быть получен, как показывает рис. 1, двояким образом: 1) смещением веществ A_1 , A_2 и A_3 в количествах, определяемых положением этой точки в треугольнике $A_1 A_2 A_3$, и 2) смещением веществ A_1 , A_3 и A_4 , количества которых также зависят от положения точки a в треугольнике $A_1 A_3 A_4$.

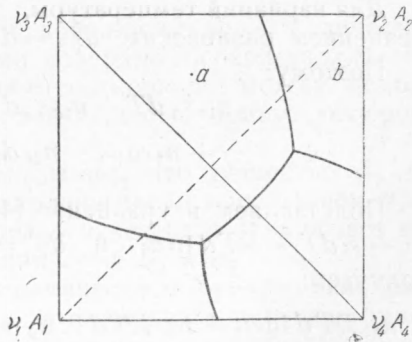


Рис. 1

В данном случае целесообразнее принять первую комбинацию, при которой определена будет вся поверхность кристаллизации вещества A_3 , расположенная в треугольнике $A_1 A_2 A_3$. При смещении веществ A_1 , A_2 и A_3 в количествах молей n_1 , n_2 и n_3 , соответственно, произойдет реакция $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ с образованием нового вещества A_4 и дополнительного количества вещества A_3 . Новые, равновесные количества молей для веществ A_1 , A_2 , A_3 и A_4 обозначим через n_{1e} , n_{2e} , n_{3e} и n_{4e} , соответственно. Чтобы установить соотношение между количествами исходных и равновесных молей, воспользуемся понятиями степени химического превращения ξ (3-5) и числа пробегов реакции l (6).

Для точки a (рис. 1), расположенной вправо от диагонали A_3A_4 , соотношение между реагирующими веществами A_1 и A_2 таково, что при полном прохождении реакции вправо исчезает вещество A_1 , прекращая реакцию; вещество A_2 при этом остается в избытке. При сделанном допущении число пробегов реакций l будет равно n_1/ν_1 и число прореагировавших молей A_1 равно $n_1 = l\nu_1$.

В общем случае, когда реакция идет не до конца и степень химического превращения равна ξ , мы получаем, что в результате реакции исчезает $l\xi\nu_1$ молей A_1 и $l\xi\nu_2$ молей A_2 и возникает $l\xi\nu_3$ молей A_3 и $l\xi\nu_4$ молей A_4 . Таким образом, равновесные количества молей веществ A_1 , A_2 , A_3 и A_4 выражаются, соответственно, следующими формулами

$$n_{1e} = n_1 - l\xi\nu_1; \quad n_{2e} = n_2 - l\xi\nu_2; \quad n_{3e} = n_3 + l\xi\nu_3; \quad n_{4e} = l\xi\nu_4.$$

Для полученной равновесной системы применяем (7) уравнение Гиббса — Дюгема:

$$S dT + \sum_i n_{ie} nd\mu_i = 0 \quad (1)$$

при $p = \text{const}$, а также соотношение

$$S = \sum_i n_{ie} s_i \quad (2)$$

и получаем:

$$S dT + \sum_i n_{ie} d\mu_i = n_{1e} s_1 dT + n_{2e} s_2 dT + n_{3e} s_3 dT + n_{4e} s_4 dT + \\ + n_{1e} d\mu_1 + n_{2e} d\mu_2 + n_{3e} d\mu_3 + n_{4e} d\mu_4 = 0. \quad (3)$$

Химический потенциал μ_3 вещества A_3 , насыщающего раствор, равен потенциалу того же вещества (7) при одинаковых температуре и давлении, но в твердом состоянии (μ'_3), т. е. $\mu_3 = \mu'_3$.

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

Поэтому:

$$n_{1e} s_1 dT + n_{2e} s_2 dT + n_{3e} s_3 dT + n_{4e} s_4 dT + \\ + n_{1e} d\mu_1 + n_{2e} d\mu_2 + n_{3e} d\mu'_3 + n_{4e} d\mu_4 = 0. \quad (4)$$

Подставляем в уравнение (4) найденные ранее (8) значения $d\mu_i = -s_i dT + RT d \ln a_i$ и $d\mu'_3 = -s'_3 dT$ и, производя преобразования, получаем:

$$n_{1e} RT d \ln a_1 + n_{2e} RT d \ln a_2 + n_{4e} RT d \ln a_4 = -n_{3e} (s_3 - s'_3) dT. \quad (5)$$

Полученные выше значения для равновесных молей подставляем в уравнение (5) и, производя преобразования, получаем:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + l\xi (-\nu_1 d \ln a_1 - \nu_2 d \ln a_2 + \nu_3 d \ln a_3 + \nu_4 d \ln a_4) - \\ - l\xi\nu_3 d \ln a_3 = -\frac{n_{3e}(s_3 - s'_3)}{RT} dT \quad (6)$$

или

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + l\xi d \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} - l\xi\nu_3 d \ln a_3 = -\frac{n_{3e}(s_3 - s'_3)}{RT} dT. \quad (7)$$

Здесь $\frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} = K_a$ — константа равновесия, а известно (9), что

$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}$. Известно также (5), что $\mu_3 = h_3 - Ts_3$ и $\mu'_3 = h'_3 - Ts'_3$, а выше было отмечено, что $\mu_3 = \mu'_3$, поэтому $s_3 - s'_3 = \frac{h_3 - h'_3}{T} = \frac{L_3}{T}$, где L_3 — теплота перехода A_3 из твердого состояния в раствор.

Из уравнения (7) получаем поэтому:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 - l\xi v_3 d \ln a_3 = - \frac{n_{3e} L_3 + l\xi Q_p}{RT^2} dT, \quad (8)$$

где $n_{3e} = n_3 + l\xi v_3$.

Переходя к идеальным растворам и полагая $a_1 = x_{1e}$, $a_2 = x_{2e}$ и $a_3 = x_{3e}$, получаем:

$$n_1 d \ln x_{1e} + n_2 d \ln x_{2e} - l\xi v_3 d \ln x_{3e} = - \frac{n_{3e} L_3 + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (9)$$

Для поверхности кристаллизации вещества A_4 , находящегося на другом конце устойчивой диагонали, получится, очевидно, аналогичное уравнение:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 - l\xi v_4 d \ln a_4 = - \frac{n_{4e} L_4 + l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (10)$$

Выведем теперь уравнение поверхности кристаллизации одной из составляющих (A_2), расположенных на менее устойчивой диагонали. Составы, отвечающие поверхности кристаллизации A_2 , будем получать смешением веществ A_2 , A_3 и A_4 в надлежащих количествах; при этом будет иметь место реакция:



с образованием нового вещества A_1 и дополнительного количества молей A_2 . Возьмем на избранной нами поверхности кристаллизации произвольную точку b и найдем для нее соотношения между исходными и равновесными количествами молей веществ, присутствующих в растворе.

Положение точки b на рис. 1 показывает, что вещество A_3 по сравнению с A_4 находится в меньшем количестве и при полном прохождении указанной выше реакции вправо исчезает и прекращает ее. В данном случае число пробегов реакции $l = n_3/v_3$ и $n_3 = lv_3$.

Если реакция обратима и степень химического превращения равна ξ , то количество молей вещества A_3 , вступивших в реакцию, будет равно $l\xi v_3$; для вещества A_4 оно будет равно $l\xi v_4$; в результате реакции возникает $l\xi v_1$ молей вещества A_1 и $l\xi v_2$ молей вещества A_2 . Равновесные количества молей для составляющих раствора A_1 , A_2 , A_3 и A_4 будут выражаться, соответственно, следующими формулами:

$$n_{3e} = n_3 - l\xi v_3, \quad n_{4e} = n_4 - l\xi v_4, \quad n_{1e} = l\xi v_1, \quad n_{2e} = n_2 + l\xi v_2.$$

Снова обращаемся к уравнению Гиббса — Дюгема и применяем известные уже соотношения:

$$S = \sum_i n_{ie} s_i; \quad \mu_2 = \mu'_2, \quad d\mu_2 = d\mu'_2,$$

$$d\mu_i = -s_i dT + RT d \ln a_i, \quad d\mu'_2 = -s'_2 dT.$$

Проводя аналогичный описанному выше ход вычисления, получаем:

$$n_3 d \ln a_3 + n_4 d \ln a_4 - l\xi v_2 d \ln a_2 + \\ + l\xi (-v_3 d \ln a_3 - v_4 d \ln a_4 + v_1 d \ln a_1 + v_2 d \ln a_2) = - \frac{n_{2e}(s_2 - s'_2)}{RT} dT \quad (11)$$

или

$$n_3 d \ln a_3 + n_4 d \ln a_4 - l\xi v_2 d \ln a_2 - l\xi d \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} = - \frac{n_{2e}(s_2 - s'_2)}{RT} dT. \quad (12)$$

Но

$$s_2 - s'_2 - \frac{h_2 - h'_2}{T} = \frac{L_2}{T} \text{ и } \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} = K_a, \text{ а } \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}.$$

Поэтому

$$n_3 d \ln a_3 + n_4 d \ln a_4 - l\xi v_2 d \ln a_2 = - \frac{n_{2e} L_2 - l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (13)$$

Для идеальных растворов, полагая $a_2 = x_{2e}$, $a_3 = x_{3e}$ и $a_4 = x_{4e}$, получаем:

$$n_3 d \ln x_{3e} + n_4 d \ln x_{4e} - l\xi v_2 d \ln x_{2e} = - \frac{n_{2e} L_2 - l\xi Q_p}{RT^2} dT, \quad (14)$$

где $n_{2e} = n_2 + l\xi v_2$.

Для уравнения поверхности кристаллизации вещества A_1 , находящегося на другом конце неустойчивой диагонали, получается аналогичное уравнение:

$$n_3 d \ln a_3 + n_4 d \ln a_4 - l\xi v_1 d \ln a_1 = - \frac{n_{1e} L_1 - l\xi Q_p}{RT^2} dT. \quad (15)$$

Приведенные выше уравнения поверхностей кристаллизации выведены впервые.

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

Поступило
3 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская, ЖРФХО, ч. хим., **61**, 1451 (1929).
- ² В. П. Радищев, Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **9**, 203 (1936).
- ³ J. v. d. Waals, Lehrb. d. Thermodynamik, 1912. ⁴ А. П. Грузинцев, Термодинамическая теория химических реакций, 1913, стр. 49. ⁵ Th. de Donder, P. van Russelberghe, Affinity, 1936. ⁶ Г. Улих, Химическая термодинамика, 1933, стр. 56. ⁷ Э. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, 1941.
- ⁸ А. Т. Григорьев, ДАН, **83**, 231 (1952). ⁹ Б. Ф. Долж, Химическая термодинамика, 1950, стр. 205.